Análise Química Quantitativa

quinta edição

Daniel C. Harris

Tabela Periódica dos Elementos

Número atômico — 27
Estados de oxidação (Os estados em negrito são os mais estáveis) — +2,3
Ponto de ebulição (K) — 3201
Ponto de fusão (K) — 1768
Densidade a 300 K (g/cm³) — 8,90
Co
58,933 20 — Os pesos atômicos são exatos para ±1 na última casa decimal, a menos que seja indicado de outra maneira.

(As densidades marcadas com ¤ são a 273 K e 1 atm e as unidades são g/L)

Exemplos:

Co = 58,933 20 ± 0,000 01
Fe = 55,845 ± 0,002

[Pesos atômicos de *Pure Appl. Chem.* 1996, *68*, 2339]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 +1 H 20,268 14,025 0,0899¤ Hidrogênio 1,00794±7																	2 He 4,215 0,95 0,179¤ Hélio 4,002 602±2
3 +1 Li 1615 454 0,53 Lítio 6,941±2	4 +2 Be 2745 1560 1,85 Berílio 9,012 182±3											5 +3 B 4275 2300 2,34 Boro 10,811±7	6 ±4,2 C 4470 4100 2,62 Carbono 12,010 7±8	7 ±3,5,4,2 N 77,35 63,14 1,251¤ Nitrogênio 14,006 74±7	8 -2 O 90,18 50,35 1,429¤ Oxigênio 15,999 4±3	9 -1 F 84,95 53,48 1,696¤ Flúor 18,998 403 2±5	10 Ne 27,10 24,55 0,901¤ Neônio 20,179 7±6
11 +1 Na 1156 371 0,97 Sódio 22,989 770±2	12 +2 Mg 1363 922 1,74 Magnésio 24,305 0±6											13 +3 Al 2793 933,25 2,7 Alumínio 26,981 538±2	14 +4 Si 3540 1685 2,33 Silício 28,085 5±3	15 ±3,5,4 P 550 317,3 1,82 Fósforo 30,973 761±2	16 ±2,4,6 S 717,8 388,4 2,07 Enxofre 32,066±6	17 ±1,3,5,7 Cl 239,1 172,2 3,17¤ Cloro 35,452 7±9	18 Ar 87,3 83,81 1,784¤ Argônio 39,948
19 +1 K 1032 336 0,86 Potássio 39,098 3	20 +2 Ca 1757 1112 1,55 Cálcio 40,078±4	21 +3 Sc 3104 1812 3,0 Escândio 44,955 910±8	22 +4,3 3 Ti 3562 1943 4,5 Titânio 47,867	23 +5,4,3,2 V 3682 2175 5,8 Vanádio 50,941 5	24 +6,3,2 Cr 2945 2130 7,19 Cromo 51,996 1±6	25 +7,6,4,2,3 Mn 2335 1517 7,43 Manganês 54,938 049±9	26 +2,3 Fe 3135 1809 7,86 Ferro 55,845±2	27 +2,3 Co 3201 1768 8,90 Cobalto 58,933 200±9	28 +2,3 Ni 3187 1726 8,90 Níquel 58,693 4±2	29 +2,1 Cu 2836 1358 8,96 Cobre 63,546±3	30 +2 Zn 1180 693 7,14 Zinco 65,39±2	31 +3 Ga 2478 303 5,91 Gálio 69,723	32 +4 Ge 3107 1210 5,32 Germânio 72,61±2	33 ±3,5 As 876 5,72 Arsênio 74,921 60±2	34 -2,4,6 Se 958 494 4,80 Selênio 78,96±3	35 ±1,5 Br 332,25 265,90 3,12 Bromo 79,904	36 Kr 119,80 115,78 3,74¤ Criptônio 83,80
37 +1 Rb 961 313 1,53 Rubídio 85,467 8±3	38 +2 Sr 1650 1041 2,6 Estrôncio 87,62	39 +3 Y 3611 1799 4,5 Ítrio 88,905 85±2	40 +4 Zr 4682 2125 6,49 Zircônio 91,224±2	41 +5,3 Nb 5017 2740 8,55 Nióbio 92,906 38±2	42 +6,5,4,3,2 Mo 4912 2890 10,2 Molibdênio 95,94	43 +7 Tc 4538 2473 11,5 Tecnécio (99)	44 +2,3,4,6,8 Ru 4423 2523 12,2 Rutênio 101,07±2	45 +2,3,4 Rh 3970 2236 12,4 Ródio 102,905 50±2	46 +2,4 Pd 3237 1825 12,0 Paládio 106,42	47 +1 Ag 2436 1234 10,5 Prata 107,868 2±2	48 +2 Cd 1040 594 8,65 Cádmio 112,411±8	49 +3 In 2346 430 7,31 Índio 114,818±3	50 +4,2 Sn 2876 505 7,30 Estanho 118,710±7	51 ±3,5 Sb 1860 904 6,68 Antimônio 121,760	52 -2,4,6 Te 1261 723 6,24 Telúrio 127,60±3	53 ±1,5,7 I 458 387 4,92 Iodo 126,904 47±3	54 Xe 165 161 5,89¤ Xenônio 131,29±2
55 +1 Cs 944 302 1,87 Césio 132,905 45±2	56 +2 Ba 2171 1002 3,5 Bário 137,327±7	57 +3 La 3730 1193 6,7 Lantânio 138,905 5±2	72 +4 Hf 4876 2500 13,1 Háfnio 178,49±2	73 +5 Ta 5731 3287 16,6 Tântalo 180,947 9	74 +6,5,4,3,2 W 5828 3680 19,3 Tungstênio 183,84	75 +7,6,4,2,-1 Re 5869 3453 21,0 Rênio 186,207	76 +2,3,4,6,8 Os 5285 3300 22,4 Ósmio 190,23±3	77 +2,3,4,6 Ir 4701 2716 22,5 Irídio 192,217±3	78 +2,4 Pt 4100 2045 21,4 Platina 195,078±2	79 +3,1 Au 3130 1338 19,3 Ouro 196,966 55±2	80 +2,1 Hg 630 234 13,5 Mercúrio 200,59±2	81 +3,1 Ti 1746 577 11,85 Tálio 204,383 3±2	82 +4,2 Pb 2023 601 11,4 Chumbo 207,2	83 +3,5 Bi 1837 545 9,8 Bismuto 208,980 38±2	84 +4,2 Po 1235 527 9,4 Polônio (~210)	85 ±1,3,5,7 At 610 575 — Astato (~210)	86 Rn 211 202 9,91¤ Radônio (~222)
87 +1 Fr 950 300 — Frâncio (223)	88 +2 Ra 1809 973 5 Rádio (226)	89 +3 Ac 3473 1323 10,07 Actínio (227)	104 Rf — — — Rutherfórdio (261)	105 Db — — — Dúbnio (262)	106 Sg — — — Seabórgio (266)	107 Bh — — — Bóhrio (262)	108 Hs — — — Hássio (265)	109 Mt — — — Meitnério (266)									

58 +3,4 Ce 3699 1071 6,78 Cério 140,116	59 +3,4 Pr 3785 1204 6,77 Praseodímio 140,907 65±2	60 +3 Nd 3341 1289 7,00 Neodímio 144,24±3	61 +3 Pm 3785 1204 6,48 Promécio (145)	62 +3,2 Sm 2064 1345 7,54 Samário 150,36±3	63 +3,2 Eu 1870 1090 5,26 Európio 151,964	64 +3 Gd 3539 1585 7,89 Gadolínio 157,25±3	65 +3 Tb 3496 1630 8,27 Térbio 158,925 34±2	66 +3 Dy 2835 1682 8,54 Disprósio 162,50±3	67 +3 Ho 2968 1743 8,80 Hólmio 164,930 32±2	68 +3 Er 3136 1795 9,05 Érbio 167,26±3	69 +3,2 Tm 2220 1818 9,33 Túlio 168,934 21±2	70 +3,2 Yb 1467 1097 6,98 Itérbio 173,04±3	71 +3 Lu 3668 1936 9,84 Lutécio 174,967
90 +4 Th 5061 2028 11,7 Tório 232,038 1	91 +5,4 Pa — — 15,4 Protactínio 231,035 88±2	92 +6,5,4,3 U 4407 1405 18,90 Urânio 238,028 9	90 +6,5,4,3 Np — 910 20,4 Netúnio 237,048 2	94 +6,5,4,3 Pu 3503 913 19,8 Plutônio (244)	94 +6,5,4,3 Am 2880 1268 13,6 Amerício (243)	96 +3 Cm — 1340 13,51 Cúrio (247)	97 +4,3 Bk — — — Berquélio (247)	98 +3 Cf — 900 — Califórnio (251)	99 Es — — — Einstênio (254)	100 Fm — — — Férmio (257)	101 Md — — — Mendelévio (260)	102 No — — — Nobélio (259)	103 Lr — — — Laurêncio (262)

Análise Química Quantitativa



Análise Química Quantitativa

QUINTA EDIÇÃO

Daniel C. Harris

Michelson Laboratory
China Lake, Califórnia

Tradução

Carlos Alberto da Silva Riehl, D.Sc.
Doutor em Ciências
Professor Adjunto do Departamento de Química Analítica —
Instituto de Química/UFRJ

Alcides Wagner Serpa Guarino, D.Sc.
Doutor em Ciências
Professor Adjunto do Departamento de Ciências Naturais — Escola de Ciências Biológicas/
Universidade do Rio de Janeiro/UNIRIO

LTC
EDITORA

No interesse de difusão da cultura e do conhecimento, os autores e os editores envidaram o máximo esforço para localizar os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado, dispondo-se a possíveis acertos posteriores caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida.

Quantitative Chemical Analysis
Fifth Edition
First published in the United States by
W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York, New York and Basingstoke
Copyright © 1982, 1987, 1991, 1995, 1999
By W. H. Freeman and Company
All rights reserved.

Capa: Blake Logan
Imagem da capa: Montserrat, vulcão Soufriere Hills, 19 de agosto de 1997.
Foto: AP/Wide World Photos/Kevin West

Direitos exclusivos para a língua portuguesa
Copyright © 2001 by
LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040
Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040
Tel.: 21-2221-9621
Fax: 21-2221-3202

Reservados todos os direitos. É proibida a duplicação
ou reprodução deste volume, no todo ou em parte,
sob quaisquer formas ou por quaisquer meios
(eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia,
distribuição na Web ou outros)
sem permissão expressa da Editora.

Análise Química Quantitativa

Meu objetivo com este livro é prover um sólido material de entendimento dos princípios da química analítica e mostrar o quanto esses princípios são aplicados na química e em disciplinas relacionadas — especialmente nas ciências ambientais e da vida. Tentei mostrar a matéria de um jeito rigoroso, legível, interessante e atraente, seja a química o seu interesse básico ou não. Pretendo que a matéria seja clara o suficiente para a maioria dos que não são químicos, mas que contenha a profundidade requerida por graduandos avançados em química.

Análise Química Quantitativa cobre uma ampla parte da química analítica moderna. Os principais tópicos incluídos são operações de laboratório, estatística, análises volumétricas e gravimétricas, equilíbrio químico e eletroquímico, química ácido-base, formação de complexo, medidas eletroquímicas, espectrofotometria, espectroscopia atômica, cromatografia e preparação da amostra. Esta edição dá ênfase especial à cromatografia analítica. Como não há meio de cobrir todo o livro em um semestre, o professor precisará necessariamente escolher partes que ele gostará de enfatizar.

Abertura dos Capítulos
Cada capítulo inicia com um destaque interessante, mostrando a relevância da química analítica para o mundo real e para outras disciplinas da ciência.

Demonstrações e Pranchas Coloridas
Não posso ir à sua sala de aula para apresentar demonstrações químicas, mas posso contar sobre algumas das minhas favoritas e mostrar fotos coloridas de como elas se apresentam. Todas as fotos coloridas estão colocadas em um encarte em cores no livro.

Boxes
A maioria dos boxes discute tópicos interessantes relacionados com o que você está estudando no momento. Alguns boxes ampliam ou expandem pontos importantes do texto.

Planilhas Eletrônicas
Essa ferramenta, indispensável para a ciência quantitativa, é uma parte vital deste livro. Você pode percorrer todo o livro sem usar uma planilha eletrônica, mas nunca lamentará levar tempo para entender o seu uso. O texto explica como usá-las e problemas ocasionais pedirão que você as aplique.

Exemplos Resolvidos
Estes são os principais instrumentos de ensino programado para ensinar a resolução de problemas e para exemplificar a aplicação do que você acabou de ler.

Termos para Compreensão e Glossário
O vocabulário essencial é compilado no final de cada capítulo e destacado em **negrito** no texto. Outros termos novos e não-familiares são destacados em *itálico* no texto, mas não são listados ao final do capítulo. Todos os termos do vocabulário em negrito e muitos dos termos em itálico são definidos no Glossário do final do livro.

Resumo do Capítulo
Um pequeno resumo repete os assuntos mais importantes em cada capítulo.

Exercícios e Problemas
O final de cada capítulo traz um conjunto de Exercícios cujas soluções completas estão no final do livro. Os Exercícios são os menores conjuntos de problemas que aplicam a maioria dos conceitos de cada capítulo. Empenhe todo o seu esforço em resolver um exercício antes de olhar a solução no final do livro. Os problemas abrangem todo o conteúdo do livro. Respostas curtas para os problemas numerados estão no final do livro.

Apêndices
Tabelas de produto de solubilidade, constantes de dissociação de ácidos, potenciais redox e constantes de formação aparecem no final do livro. Você irá encontrar também discussões de logaritmos e expoentes, equações de uma linha reta, propagação de erro, balanceamento de equações redox e normalidade.

Sumário

Prefácio XV

Capítulo 0 O Processo Analítico 1

Ações e Conseqüências 0
0-1 Os Químicos Analíticos São Detetives — e às Vezes a Vida É Confusa! 1
0-2 Amostragem e Preparo da Amostra 8
Boxe 0-1 Construindo uma Amostra Representativa 9
0-3 Etapas Gerais em uma Análise Química 9

Capítulo 1 Medidas 13

Medindo o Universo 12
1-1 Unidades SI 13
1-2 Concentrações Químicas 16
1-3 Preparo de Soluções 19
1-4 Soluções e Estequiometria 21

Capítulo 2 Ferramentas Profissionais 27

Pesando Fentomoles de ADN 26
2-1 Segurança, Manuseio Ético de Produtos Químicos e Resíduos 27
Boxe 2-1 Eliminação de Resíduo de Produtos Químicos 28
2-2 Caderno de Laboratório 29
2-3 A Balança Analítica 29
Boxe 2-2 A Balança de Cristal de Quartzo 31
2-4 Buretas 33
2-5 Balões Volumétricos 35
2-6 Pipetas e Seringas 37
2-7 Filtração 38
2-8 Secagem 39
2-9 Calibração de Vidraria Volumétrica 40

Capítulo 3 Erros Experimentais 47

Erros Experimentais 46
3-1 Algarismos Significativos 47
3-2 Algarismos Significativos em Aritmética 48
3-3 Algarismos Significativos e Gráficos 49
3-4 Tipos de Erros 50
Boxe 3-1 Materiais de Padrões de Referência 52
3-5 Propagação da Incerteza 52

Capítulo 4 Estatística e Planilhas Eletrônicas 61

A Contagem das Minhas Hemácias Está Alta Hoje? 60
4-1 Distribuição Gaussiana 61
4-2 Intervalos de Confiança 66
4-3 Comparação de Média com Teste *t* 68
4-4 Gráficos de Controle 71
Boxe 4-1 A Química Analítica e a Lei 72
4-5 Teste *Q* para Dados Incorretos 72
4-6 Planilhas Eletrônicas 73

Capítulo 5 Métodos de Calibração 81

Uma Curva de Calibração Histórica 80
5-1 Encontrando a "Melhor" Linha Reta 81
5-2 Curvas de Calibração 84
Boxe 5-1 Usando uma Curva de Calibração Não-Linear 86
5-3 Adição-Padrão 87
5-4 Padrões Internos 90
5-5 Uma Planilha Eletrônica para os Mínimos Quadrados 92

Capítulo 6 Equilíbrio Químico 97

Equilíbrio Químico no Meio Ambiente 96
6-1 A Constante de Equilíbrio 97
6-2 Equilíbrio e Termodinâmica 98
6-3 Produto de Solubilidade 100
6-4 O Efeito do Íon Comum 101
Demonstração 6-1 Efeito do Íon Comum 102
Boxe 6-1 A Lógica das Aproximações 103
6-5 Separação por Precipitação 103
6-6 Formação de Complexos 105
Boxe 6-2 Notações para Constantes de Formação 105
6-7 Ácidos e Bases Próticos 107

6-8 pH 110
6-9 Força dos Ácidos e Bases 112
Demonstração 6-2 O Chafariz de HCl 113
Boxe 6-3 A Estranha Conduta do Ácido Fluorídrico 113
Boxe 6-4 Ácido Carbônico 116

Capítulo 7 Começando a Titulação 125

A Evolução da Bureta 124
7-1 Titulações 126
7-2 Cálculos Volumétricos 127
7-3 Titulações Espectrofotométricas 130
7-4 A Curva de Titulação por Precipitação 131
7-5 Titulação de uma Mistura 135
7-6 Calculando Curvas de Titulação com uma Planilha Eletrônica 137
7-7 Detecção do Ponto Final 137
Demonstração 7-1 Titulação de Fajans 139

Capítulo 8 Atividade 147

Raio de Hidratação 146
8-1 O Efeito da Força Iônica na Solubilidade dos Sais 147
Demonstração 8-1 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica 149
Boxe 8-1 Sais com Íons de Carga ≥ |2| Não se Dissociam Totalmente em Íons em Água 150
8-2 Coeficiente de Atividade 150
8-3 Utilizando os Coeficientes de Atividade 154
8-4 pH Revisitado 156

Capítulo 9 Tratamento Sistemático do Equilíbrio 161

Chuva Ácida 160
9-1 Balanço de Carga 161
9-2 Balanço de Massa 162
9-3 Tratamento Sistemático do Equilíbrio 164
Boxe 9-1 Balanço de Massa de Carbonato de Cálcio em Rios 164
9-4 A Dependência do pH na Solubilidade 166
Boxe 9-2 E Então, Dan, como Você *Realmente* Realizaria o Cálculo do Problema do CaF_2? 168
Boxe 9-3 pH e a Deterioração do Dente 170

Capítulo 10 Equilíbrio Ácido-Base Monoprótico 177

Medindo o pH Dentro de Células Simples 176
10-1 Ácidos e Bases Fortes 177
10-2 Ácidos e Bases Fracos 179
10-3 Equilíbrio de Ácido Fraco 181
Demonstração 10-1 Condutividade de Eletrólitos Fracos 184
10-4 Equilíbrio de Base Fraca 185
Boxe 10-1 Fábricas de Corantes e a Fração de Dissociação 186
10-5 Tampões 188
Boxe 10-2 Forte Mais Fraco Reagem Completamente 192
Demonstração 10-2 Como Funciona um Tampão 193

Capítulo 11 Equilíbrio Ácido-Base Poliprótico 203

As Proteínas São Ácidos e Bases Polipróticos 202
11-1 Ácidos e Bases Dipróticos 203
Boxe 11-1 Aproximações Sucessivas 208
11-2 Tampões Dipróticos 211
11-3 Ácidos e Bases Polipróticos 212
11-4 Qual É a Espécie Principal? 214
11-5 Equações de Composição Fracionária 215
11-6 pH Isoelétrico e Isoiônico 218
Boxe 11-2 Focalização Isoelétrica 219

Capítulo 12 Titulações Ácido-Base 225

Titulação Ácido-Base de uma Proteína 224
12-1 Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte 225
12-2 Titulação de Ácido Fraco com Base Forte 228
12-3 Titulação de Base Fraca com Ácido Forte 230
12-4 Titulações em Sistemas Dipróticos 232
12-5 Encontrando o Ponto Final com um Eletrodo de pH 235
Boxe 12-1 Alcalinidade e Acidez 236
12-6 Encontrando o Ponto Final com Indicadores 240
Boxe 12-2 Qual É o Significado de um pH Negativo? 242
Demonstração 12-1 Indicadores e a Acidez do CO_2 243
Boxe 12-3 Recorde Mundial da Menor Titulação 243
12-7 Notas Práticas 245
12-8 Titulações em Solventes Não-Aquosos 246
12-9 Calculando as Curvas de Titulação com Planilhas Eletrônicas 248

Capítulo 13 Titulações com EDTA 261

Um Ligante Quelante Captura Sua Presa 260
13-1 Complexos Metal-Quelato 261
13-2 EDTA 263
Boxe 13-1 Terapia de Quelação e Talassemia 264
13-3 Curvas de Titulação com EDTA 269
13-4 Faça Uso de uma Planilha Eletrônica 272
13-5 Agentes de Complexação Auxiliares 272
13-6 Indicadores de Íons Metálicos 275
Demonstração 13-1 Mudanças de Cor de Indicadores de Íons Metálicos 277
13-7 Técnicas de Titulação com EDTA 277
Boxe 13-2 Dureza da Água 280

Capítulo 14 Fundamentos da Eletroquímica 287

Uma Pilha Galvânica em Escala Atômica 286
14-1 Conceitos Básicos 287
14-2 Pilhas Galvânicas 291
Demonstração 14-1 A Ponte Salina Humana 293
14-3 Potenciais Padrões 294
14-4 A Equação de Nernst 295
Boxe 14-1 E^0 e a Tensão da Pilha Não Dependem de Como Você Escreve a Reação da Pilha 297
Boxe 14-2 Diagramas de Latimer: Como Encontrar o E^0 para uma Nova Semi-Reação 299
14-5 E^0 e a Constante de Equilíbrio 301
Boxe 14-3 Concentrações nas Pilhas 301
14-6 Pilhas como Sondas Químicas 303
14-7 Os Bioquímicos Utilizam $E^{0'}$ 306

Capítulo 15 Eletrodos e Potenciometria 319

Um Sensor de Heparina 318
15-1 Eletrodos de Referência 319
15-2 Eletrodos Indicadores 322
15-3 O que É uma Junção de Potencial? 324
Demonstração 15-1 Potenciometria com uma Reação Oscilante 325
15-4 Medida do pH com um Eletrodo de Vidro 326
Boxe 15-1 Erros Sistemáticos na Medida do pH da Água de Chuva: O Efeito do Potencial de Junção 332
15-5 Eletrodos Íon-Seletivos 334
15-6 Usando Eletrodos Íon-Seletivos 339
15-7 Sensores Químicos de Estado Sólido 342

Capítulo 16 Titulações Redox 355

Análise Química de Supercondutores de Alta Temperatura 354
16-1 A Forma de uma Curva de Titulação Redox 355
16-2 Indicadores Redox 360
Demonstração 16-1 Titulação Potenciométrica do Fe^{2+} com MnO_4^- 361
16-3 Ajuste do Estado de Oxidação do Titulado 363
16-4 Oxidação com o Permanganato de Potássio 365
16-5 Oxidação com Ce^{4+} 366
16-6 Oxidação com Dicromato de Potássio 367
16-7 Métodos Envolvendo o Iodeto 367
Boxe 16-1 Análise de Carbono Ambiental e Demanda de Oxigênio 368
Boxe 16-2 Análise Iodométrica de Supercondutores de Alta Temperatura 372

Capítulo 17 Eletrogravimetria e Análises Coulométricas 379

Medição de Açúcares 378
17-1 Eletrólise: Colocando os Elétrons para Trabalhar 379
Demonstração 17-1 Escrita Eletroquímica 381
17-2 Por que o Potencial Varia Quando a Corrente Flui 382
17-3 Análise Eletrogravimétrica 386
Demonstração 17-2 Moedas de Prata e Ouro 390
17-4 Análise Coulométrica 392
17-5 Mediadores 395
Boxe 17-1 Fio Elétrico de Enzimas Redox 396

Capítulo 18 Voltametria 403

Sensores de Oxigênio para o Controle da Poluição dos Automóveis 402
18-1 Por que Utilizamos o Eletrodo de Gotas de Mercúrio em Polarografia 403
18-2 Forma do Polarograma 404
Boxe 18-1 A Dupla Camada Elétrica 408
18-3 A Polarografia em Análise Química 412
18-4 Polarografia de Pulso 413
18-5 Análise por Remoção 416
18-6 Voltametria Cíclica 418
Boxe 18-2 Um Eletrodo de Camada Fina Opticamente Transparente 420
18-7 Titulações Amperométricas 422
Boxe 18-3 Eletrodos de Oxigênio 423
18-8 Titulação Karl Fischer de H_2O 425
Demonstração 18-1 Os Conectores Karl Fischer de um Medidor de pH 426

Capítulo 19 Fundamentos da Espectrofotometria 434

O Buraco de Ozônio 434
19-1 Propriedades da Luz 435
19-2 Absorção de Luz 436
Boxe 19-1 Por que Existe uma Relação Logarítmica entre a Transmitância e a Concentração? 439
Demonstração 19-1 Espectros de Absorção 440
19-3 O Espectrofotômetro 441
19-4 A Lei de Beer na Análise Química 444
19-5 O que Acontece Quando uma Molécula Absorve Luz? 448
Boxe 19-2 Fluorescência ao Nosso Redor 452
19-6 Luminescência 452

Capítulo 20 Aplicações da Espectrofotometria 465

Um Sensor de Glicose de Fibra Óptica 464
20-1 Análise de uma Mistura 465
20-2 Medindo uma Constante de Equilíbrio: O Diagrama de Scatchard 469
20-3 O Método da Variação Contínua 470
20-4 Análise por Injeção de Fluxo 472
20-5 Testes Imunológicos 474
20-6 Sensores Baseados no Desaparecimento da Luminescência 477
Boxe 20-1 Convertendo Luz em Eletricidade 478

Capítulo 21 Espectrofotômetros 493

O Fotorreceptor Mais Importante 492
21-1 Interação da Luz com a Matéria 493
Boxe 21-1 Radiação do Corpo Negro e o Efeito Estufa 498
21-2 O Espectrofotômetro 499
21-3 Lâmpadas e Lasers: Fontes de Luz 499
21-4 Monocromadores 501
21-5 Detectores 504
21-6 Erros em Espectrofotometria 507
21-7 Optodos 510
Boxe 21-2 No Caminho para um "Nariz Eletrônico" 511
21-8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier 513
21-9 Lidando com o Ruído 518

Capítulo 22 Espectroscopia Atômica 527

Um Quebra-Cabeça Antropológico 526
22-1 Uma Visão Geral 527
22-2 Atomização: Chamas, Fornos e Plasmas 529
22-3 Como a Temperatura Afeta a Espectroscopia Atômica 536
22-4 Instrumentação 539
Boxe 22-1 Uma Chaminé Controladora de Emissão de Metais: Desafios na Amostragem e na Calibração 544
22-5 Interferência 545

Capítulo 23 Introdução às Separações Analíticas 551

Separações Analíticas e Soluções de Problemas Químicos 550
23-1 Extração com Solvente 551
Demonstração 23-1 Extração com Ditizona 555
23-2 O que É Cromatografia? 556
Boxe 23-1 Éteres de Coroa 557
23-3 A Cromatografia do Ponto de Vista de um Bombeiro Hidráulico 558
23-4 Eficiência de Separação 562
23-5 Por que as Bandas se Dispersam 568

Capítulo 24 Cromatografia Gasosa 579

O que as Pessoas Comiam no Ano 1000? 578
24-1 O Processo de Separação na Cromatografia Gasosa 579
Boxe 24-1 Fases Quirais para a Separação de Isômeros Ópticos 584
24-2 Injeção da Amostra 588
24-3 Detectores 591
24-4 Preparação da Amostra 594
24-5 Desenvolvimento de Método na Cromatografia Gasosa 598
24-6 O que É Espectrometria de Massa? 600
Boxe 24-2 Como o Espectrômetro de Massa com Setor Magnético Separa os Íons de Massas Diferentes 603
24-7 A Espectrometria de Massa na Química Analítica 605
Boxe 24-3 Espectrometria de Massa de Relação Isotópica 605

Capítulo 25 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 613

Microdiálise *In Vivo* para a Medição do Metabolismo de Drogas 612
25-1 O Processo Cromatográfico 613
Boxe 25-1 Projeto de Fases Estacionárias 618
Boxe 25-2 Cromatografia Supercrítica 622
25-2 Injeção e Detecção em CLAE 627
25-3 Desenvolvimento de Métodos para Separações por Fase Reversa 632
25-4 Separações por Gradiente 637
25-5 Cromatografia Líquida/Espectrometria de Massa 640

Capítulo 26 Métodos Cromatográficos e Eletroforese Capilar 651

O Futuro: Análise em um Chip 650
26-1 Cromatografia por Troca Iônica 651
26-2 Cromatografia Iônica 657
26-3 Cromatografia por Exclusão Molecular 661
26-4 Cromatografia por Afinidade 664
26-5 Eletroforese Capilar 665
Boxe 26-1 Análise Química de uma Monocélula 666

Capítulo 27 Análise Gravimétrica e por Combustão 685

Os Anéis de Árvores e o Nosso Meio Ambiente em Mutação 684
27-1 Um Exemplo de Análise Gravimétrica 685
27-2 Precipitação 687
Demonstração 27-1 Colóides e Diálise 688
27-3 Exemplos de Cálculos Gravimétricos 692
27-4 Análise por Combustão 694

Capítulo 28 Preparação de Amostra 703

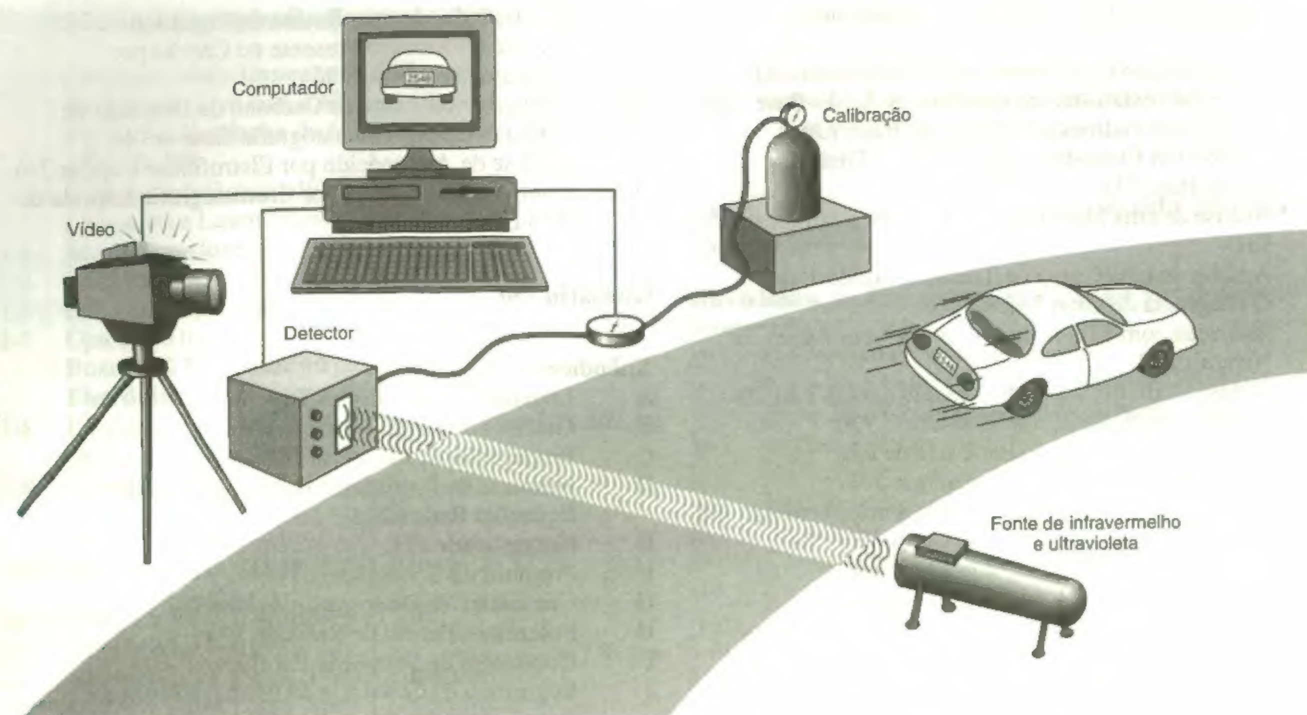
Membranas de Extração 702
Boxe 28-1 A Trombeta de Horwitz: Variação nos Testes Interlaboratoriais 704
28-1 Estatísticas de Amostragem 705
28-2 Dissolvendo Amostras para Análise 709
28-3 Técnicas de Preparação de Amostra 715
28-4 Padrões Analíticos 719

Capítulo 29 Experimentos 726

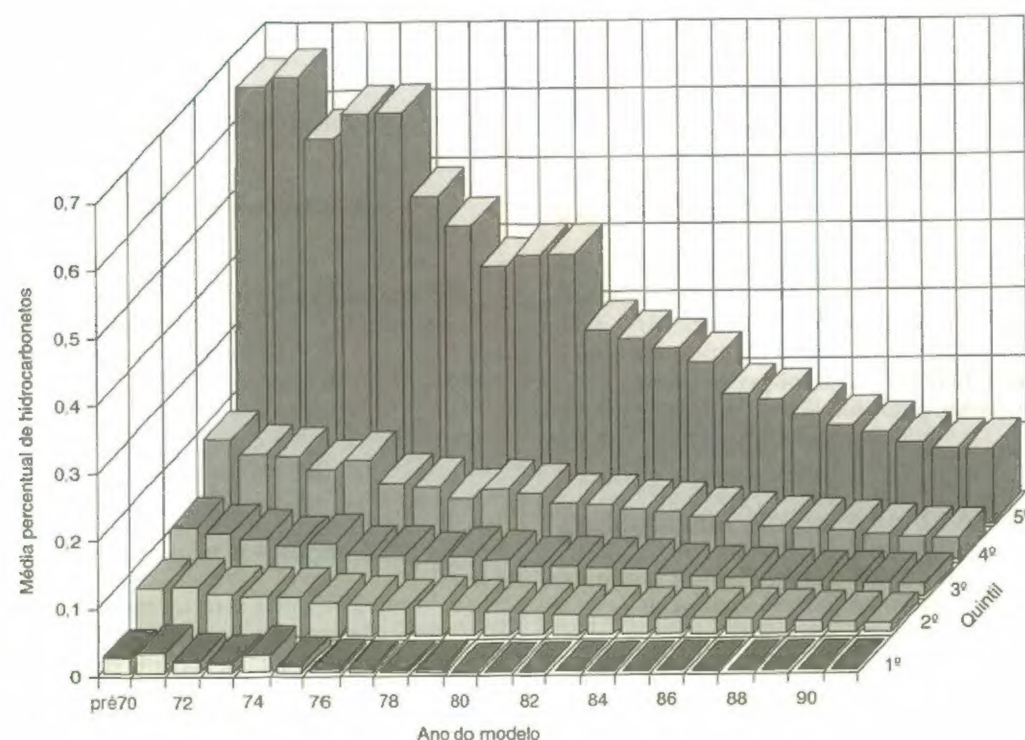
29-1 Calibração de Vidraria Volumétrica 726
29-2 Determinação Gravimétrica de Cálcio como $CaC_2O_4.H_2O$ 727
29-3 Determinação Gravimétrica de Ferro como Fe_2O_3 727
29-4 Avaliação Estatística de Indicadores Ácido-Base 728
29-5 Preparando Padrões de Ácido e de Base 730
29-6 Usando um Eletrodo de pH para uma Titulação Ácido-Base 731
29-7 Análise de uma Mistura de Carbonato e Bicarbonato 731
29-8 Análise de uma Curva de Titulação Ácido-Base: O Diagrama de Gran 732
29-9 Titulação com EDTA do Ca^{2+} e Mg^{2+} em Águas Naturais 733
29-10 Síntese e Análise do Decavanadato de Amônio 734
29-11 Titulação Iodimétrica da Vitamina C 736
29-12 Preparação e Análise Iodométrica de um Supercondutor de Alta Temperatura 736
29-13 Titulação Potenciométrica de Halogenetos com Ag^+ 738
29-14 Análise Eletrogravimétrica de Cobre 739
29-15 Medida Polarográfica de uma Constante de Equilíbrio 740
29-16 Titulação Coulométrica do Cicloexano com Brometo 740
29-17 Determinação Espectrofotométrica do Ferro em Comprimidos de Vitamina 741
29-18 Medida Espectrofotométrica em Microescala de Ferro em Alimentos por Adição Padrão 742
29-19 Medida Espectrofotométrica de uma Constante de Equilíbrio 742
29-20 Propriedades de uma Resina de Troca Iônica 743
29-21 Análise do Enxofre Presente no Carvão por Cromatografia Iônica 744
29-22 Medindo Monóxido de Carbono da Descarga de Automóveis por Cromatografia Gasosa 745
29-23 Análise de Aminoácido por Eletroforese Capilar 746
29-24 Composição do ADN por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 747

Glossário 750

Apêndices
A Logaritmos e Expoentes 769
B Gráficos de Retas 770
C Propagação da Incerteza 772
D Números de Oxidação e Balanceamento de Equações Redox 773
E Normalidade 777
F Produtos de Solubilidade 779
G Constantes de Dissociação Ácidas 782
H Potenciais-Padrão de Redução 793
I Constantes de Formação Escalonadas 803
J Logaritmo da Constante de Formação para a Reação $M(aq) + L(aq) \rightleftharpoons ML(aq)$ 806
Soluções para os Exercícios 807
Respostas dos Problemas 836
Índice



Estação de percepção à distância para medida de emissões de automóveis.



Emissões de hidrocarbonetos de mais de 66.000 veículos medidas em áreas urbanas da Califórnia em 1991. Dentro de cada modelo, os dados foram classificados em cinco quintis dos 20% menos poluentes na parte da frente para os 20% mais poluentes na parte de trás. [De G. A. Bishop and D. H. Stedman, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 489.]

Prefácio

Realmente, eu gosto muito de respirar. Quando jogava softball na faculdade em Caltech, próximo a Los Angeles, por volta de 1970, o ozônio presente no ar queimava tanto os nossos pulmões nos dias nevoentos de verão que nosso terceiro *baseman* usava uma máscara de respiração! Em resposta ao aumento da poluição do ar, o Congresso americano aprovou, em 1970, a Lei do Ar Puro, e a poluição diminuiu sensivelmente. Contínuos esforços legislativos reduziram as emissões de fontes estacionárias e de automóveis, e tiraram o chumbo da gasolina. Áreas que não alcançam uma qualidade padrão do ar são obrigadas a implantar programas de inspeção global e de controle da emissão dos automóveis. A análise química sugere que estratégias alternativas podem ser, de longe, mais eficazes.

A Química Analítica e a Política Pública

O professor Donald Stedman e seus associados na Universidade de Denver desenvolveram o sistema de medição de emissão de beira de estrada mostrado na página anterior.* Feixes transversais de radiação infravermelha e ultravioleta são direcionados para a altura do cano de descarga de uma mão da via de tráfego e são recebidos na mão contrária por um detector. A absorção do feixe em diferentes comprimentos de onda de infravermelho mede o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos, e o óxido nítrico é medido em um comprimento de onda de ultravioleta. Ao mesmo tempo, uma câmera de vídeo registra a placa dos veículos que passam e os dados são correlacionados com o modelo e o ano do carro e com o local onde o carro foi licenciado. O aparelho é calibrado em campo com misturas conhecidas de gases. Testes de controle mostraram que a medida em campo é tão confiável quanto as medidas estatísticas dos gases de descarga.

O gráfico mostra os resultados mais impressionantes das aferições de veículos em estrada. Emissões de hidrocarbonetos de mais de 66.000 veículos observados próximo a Los Angeles em 1991 foram classificadas em cinco grupos (quintis) para cada ano de modelo. A expectativa era de que os automóveis antigos produzissem mais poluição que os carros novos. Embora essa suposição tenha se mostrado verdadeira, a tendência com a idade não é tão importante quanto a tendência dentro de cada ano de modelo: *aproximadamente metade de toda a poluição produzida por automóveis é proveniente de menos de 10% dos carros que circulam nas estradas*. Os 20% piores carros novos emitem mais gases nocivos do que os melhores 40% dos carros com 20 anos de uso. Uma pequena fração dos grandes poluidores concordou com uma inspeção de beira de estrada. Desses, 41% mostraram adulteração deliberada do sistema de controle de emissão e outros 25% tinham equipamentos defeituosos ou incompletos. A diferença entre carros não-poluidores e os principais poluidores em qualquer ano de modelo provavelmente se deve à manutenção precária ou à adulteração deliberada.

Estudos de emissão feitos à beira de estradas em outros estados mostraram pouco benefício dos programas de inspeção de emissão e do uso de combustíveis reformulados (oxigenados). Pesquisas de veículos na estrada feitas em 1992 observaram pequeno ou nenhum efeito das principais inovações tecnológicas, tais como a introdução de catalisadores de conversão em 1974 e de sistemas computadorizados de circulação fechada em 1980. Nenhuma medida deliberada para reduzir as emissões dos automóveis desbancou os efeitos dos grandes poluidores. Um estudo feito próximo a Denver indicou que algumas pessoas que dirigiam automóveis altamente poluidores passaram a licenciar seus automóveis em jurisdições que não exigem inspeções de emissão.

É difícil justificar um tratamento igual para todos os veículos. Os benefícios de medidas caras como novos controladores de emissão ou aditivos para combustíveis são superados pelos efeitos dos grandes poluidores. Programas

*G. A. Bishop and D. H. Stedman, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 489; S. P. Beaton, G. A. Bishop, Y. Zhang, L. L. Ashbaugh, D. R. Lawson and D. H. Stedman, *Science* **1995**, *268*, 991; G. A. Bishop, J. R. Starkey, A. Ihlenfeldt, W. J. Williams and D. H. Stedman, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 671A; D. H. Stedman, G. A. Bishop, P. Aldrete and R. S. Slott, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 927; Y. Zhang, D. H. Stedman, G. A. Bishop, S. P. Beaton and P. L. Guenther, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 927.

propostos de comprar e jogar fora os carros velhos também não atingiram o alvo. Um programa administrado em 1995 pela Agência de Proteção Ambiental nas áreas mais povoadas do Colorado exigiu testes a um custo de US$24 por veículo. O índice de falha de 6% significa que custou US$400 identificar cada poluidor pesado. Em comparação, um teste de beira de estrada automatizado poderia ter medido cada carro que passasse por menos de US$0,25, reduzindo o custo para US$4 por poluidor pesado. Apenas os poluidores pesados receberiam uma notificação para reparo, e o resto do público não seria incomodado.

A química analítica fornece ferramentas para se avaliarem programas ambientais e para se fazer uma escolha inteligente entre várias estratégias. Essa história não termina aí. A próxima etapa é o difícil processo de convencer aqueles que estabelecem as políticas de que os méritos relativos de certas estratégias de controle da poluição são mais importantes do que as vantagens das estratégias competitivas. O trabalho dos cientistas não se restringe a descobrir novos conhecimentos. Faz parte da nossa tarefa ajudar a interpretar e aplicar tal conhecimento para propósitos benéficos.

Sobre Este Livro

Meu objetivo com este livro é fornecer um material bem-fundamentado, para a compreensão dos princípios da química analítica e para mostrar o quanto esses princípios são aplicados na química e nas disciplinas relacionadas — especialmente nas ciências ambientais e da vida. Tentei mostrar a matéria de maneira exata, agradável de ler e interessante, e que desperte o interesse dos estudantes, seja a química o seu interesse básico ou não. Pretendo que a matéria seja clara o suficiente para a maioria dos leigos, mas que tenha a profundidade que os graduandos avançados exigem. Este livro nasceu de um curso de introdução à química analítica que eu ministrava principalmente para principiantes na Universidade da Califórnia, em Davis, e de um curso que eu dava para estudantes do terceiro ano do Franklin and Marshall College em Lancaster, Pensilvânia.

As principais mudanças na quinta edição são o acréscimo do Capítulo 0, uma visão geral do processo analítico, a separação dos métodos de calibração no Capítulo 5, a consecutiva localização de todos os capítulos de espectrofotometria no final do livro, e a expansão e a modernização dos capítulos de cromatografia, com nova ênfase no desenvolvimento de métodos em cromatografia. Foi acrescentada a espectrometria de massa, mas a interpretação de espectros não foi incluída. Por todo o livro seções foram ampliadas, e as planilhas eletrônicas continuam sendo uma parte importante da obra. A maioria dos capítulos agora termina com um ou mais problemas sinalizados pelo subtítulo "Juntando as Peças", cuja solução requer o uso de conceitos de vários capítulos.

A fim de tornar mais leve o peso de uma matéria tão densa, o texto é amarrado com interessantes Boxes e Demonstrações, e um encarte em cores ilustra as Demonstrações. Novas pranchas em cores foram inseridas nesta edição. A abertura de cada capítulo é ilustrada por um tópico de interesse especial.

Ninguém pode aprender por você. Os dois mais importantes caminhos para você dominar este curso são fazer os exercícios e adquirir experiência no laboratório. Este livro traz Exercícios e Problemas ao final de cada capítulo. Soluções completas para os Exercícios são encontradas no final do livro, mas apenas respostas rápidas para a maioria dos Problemas. Os Exercícios são os menores conjuntos de problemas cobrindo a maioria dos tópicos importantes, e às vezes complexos.

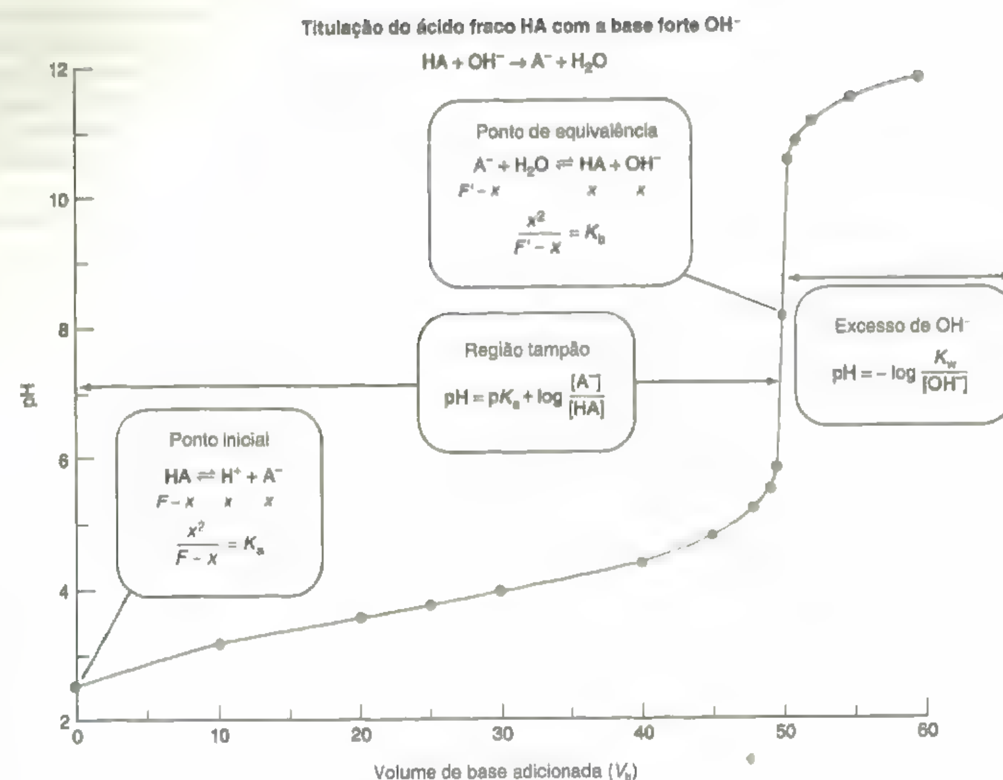
Um livro deste porte e desta complexidade é fruto do trabalho de muita gente. No Michelson Laboratory, a contínua consulta a dois excelentes químicos analíticos, Eric Erickson e Mike Seltzer, foi muito apreciada. Na W. H. Freeman and Company, Michelle Julet orientou a direção desta edição. Com habilidade, Mary Louise Byrd conduziu os originais até à produção, e Jodi Simpson foi a editora de texto que cuidadosamente questionou cada palavra minha. O projeto gráfico do livro foi criado por Diana Blume, e as páginas foram diagramadas por Eileen Burke. As soluções para os problemas foram verificadas por Chris Highley e Mike Lansdown, dois alunos da Universidade do Arizona.

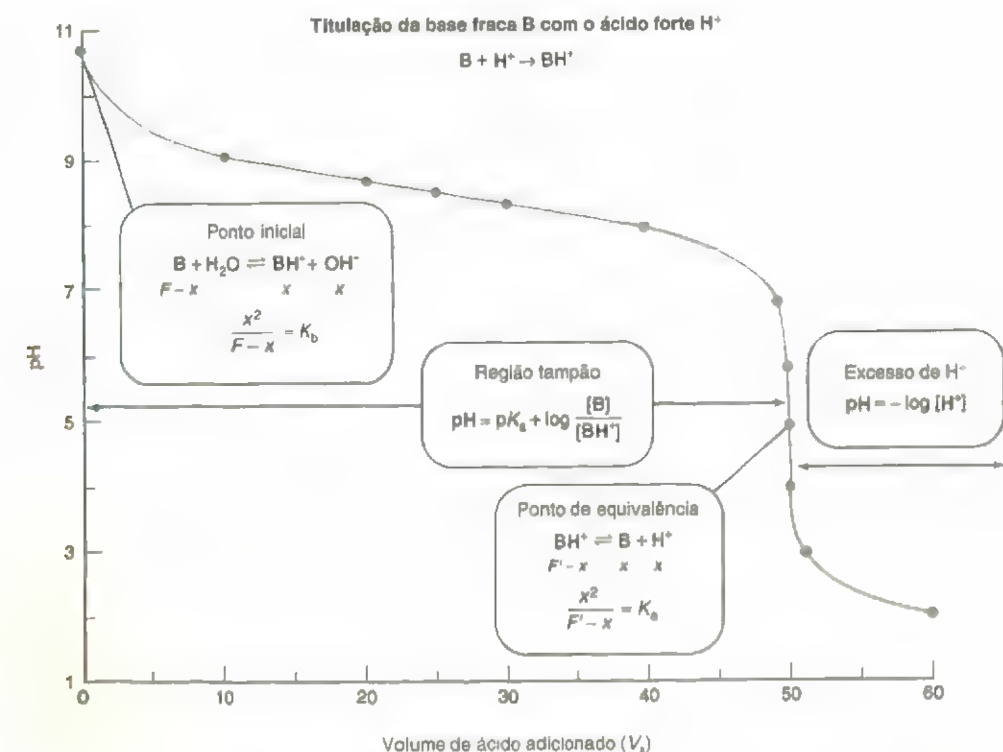
Agradeço a Tom Wenzel e seus alunos Denby Johnson e Scott Pollard, do Bates College, pelas generosas informações com que o Capítulo 0 foi composto. Fenton Harvey e Fred Anson, da Caltech, ajudaram-me em ampliar as figuras na discussão de polarografia. Agradeço a Kathryn Williams (Universidade da Flórida, Gainesville) pela revisão dos originais de modo geral e por ter feito várias e excelentes sugestões, algumas das quais só poderão ser implementadas na próxima edição. Os outros que revisaram partes dos originais são Stephen G. Weber (Univ. de Pittsburgh), Donald Riederer (Univ. de Missouri, Columbia), Mysore S. Mohan (Texas A&M Univ.), Jeanette K. Rice (Georgia Southern Univ.), Reginald Penner (Univ. da Califórnia, Irvine), Jack Steehler (Roanoke College), Rudolf Seitz (Univ. de New Hampshire), Marian T. Stankovich (Univ. de Minnesota), David Miller (California State Univ., Northridge), James O. Schenk (Washington State Univ.), Alexander Scheline (Univ. de Illinois, Urbana), Neal R. Armstrong (Univ. do Arizona), John C. Wright (Univ. de Wisconsin, Madison), Christie McDermott (Univ. de Alberta, Edmonton), Simon J. Garrett (Michigan State University), Larry T. Taylor (Virginia Tech), Fred Northrup (Northwestern University) e George H. Fisher (Barry University).

As anotações em sala de aula dos usuários da quarta edição foram compiladas por Ned C. Daugherty (Colorado State University), Ronald P. Drucker (City College de San Francisco), Steven D. Brown (Universidade de Delaware), K. C. Ng (California State University, Fresno), Robert J. Gale (Louisiana State University, Baton Rouge) e Lisa B. Lewis (Albion College), Robert Dick (Barringer Instruments), Kenneth McGee (U.S. Geological Survey). Sugestões úteis ou discussões vindas de Bob Balahura (Univ. de Guelph), Lowell M. Schwartz (Univ. de Massachusetts, Boston), Joseph J. Delfino (Univ. da Flórida, Gainesville), William L. Switzer (North Carolina State Univ.), Arshad Khan (Pennsylvania State Univ., Dubois), Donald C. Jackman (Pfeiffer College), Mark D. Krahling (Univ. of Southern Indiana), Chongmok Lee (Ewha Womans University, Seul, Coréia), Marcin Majda (Univ. da Califórnia, Berkeley), Barry Miller (Case Western Reserve Univ.), Freddy Adams (Univ. de Antuérpia, Bélgica), Philip Marriott (Royal Melbourne Institute of Technology, Austrália), R. Q. Thompson (Oberlin College) e Richard P. Buck (Univ. de North California, Chapel Hill). Jeanne Pemberton (Univ. do Arizona) recrutou os revisores dos problemas para esta edição.

O agradecimento mais especial vai para minha esposa, Sally, cuja participação em todos os aspectos da produção deste livro muito contribuiu para toda a clareza e exatidão que alcançamos.

Este livro é dedicado aos estudantes que o usam, que ocasionalmente riem quando o lêem, que conquistam novas visões e que se sentem satisfeitos após terem se esforçado para resolver um problema. Terei sido bem-sucedido se este livro ajudar você a desenvolver crítica e raciocínio independente que poderão ser aplicados em novos problemas. Seus comentários, críticas, sugestões e correções serão muito bem-vindos. Por favor, escreva para o Chemistry and Materials Branch, Research and Technology Group, Michelson Laboratory, China Lake CA 93555.





Constantes físicas

Termo	Símbolo	Valor	
Carga elementar	e	1,60217733 (49)†	$\times 10^{-19}$ C
		4,8032068 (15)	$\times 10^{-10}$ esu
Velocidade da luz no vácuo	c	**2,99792458**	**$\times 10^{8}$ m/s**
			$\times 10^{10}$ cm/s
Constante de Planck	h	6,6260755 (40)	$\times 10^{-34}$ J·s
			$\times 10^{-27}$ erg·s
$h/2\pi$	$\hbar$	**1,05457266 (63)**	**$\times 10^{-34}$ J·s**
			$\times 10^{-27}$ erg·s
Número de Avogadro	N	6,0221367 (36)	$\times 10^{-23}$ mol^{-1}
Constante dos gases	R	**8,314510 (70)**	**J/(mol·K)**
			V·C/(mol·K)
			$\times 10^{7}$ erg/(mol·K)
		8,205783 (69)	**$\times 10^{-5}$ m^3·atm/(mol·K)**
			$\times 10^{-2}$ L·atm/(mol·K)
		1,987215 (17)	**cal/(mol·K)**
Constante de Faraday (= Ne)	F	9,6485309 (29)	$\times 10^{4}$ C/mol
		2,89255680 (87)	$\times 10^{14}$ esu/mol
Constante de Boltzmann (= R/N)	k	**1,380658 (12)**	**$\times 10^{-23}$ J/K**
			$\times 10^{-16}$ erg/K
Massa do elétron parado	m_e	9,1093897 (54)	$\times 10^{-31}$ kg
			$\times 10^{-28}$ g
Massa do próton parado	m_p	**1,6726231 (10)**	**$\times 10^{-27}$ kg**
			$\times 10^{-24}$ g
Constante dielétrica (permissividade) do espaço livre	ϵ_0	8,854187817	$\times 10^{-12}$ C^2/(N·m^2)
Constante gravitacional	G	**6.67259 (85)**	**$\times 10^{-11}$ m^3/(s^2·kg)**

†Os números entre parênteses são as incertezas de um padrão de desvio nos últimos dígitos.
Fonte: E. R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Res. National Bur. Stand.* **1987**, *92*, 85.

Ácidos e bases concentrados

Nome	Porcentagem em peso aproximada	Peso molecular	Molaridade aproximada	Densidade aproximada (g/mL)	mL de reagente necessário para preparar 1 L de uma solução ~1,0 M
Ácido					
Acético	99,8	60,06	17,4	1,05	57,3
Fosfórico	85,5	97,99	14,7	1,69	67,8
Hidroclórico	37,2	36,46	12,1	1,19	82,4
Hidrofluórico	49,0	20,01	31,8	1,30	31,4
Nítrico	70,4	63,01	15,8	1,41	63,5
Perclórico	70,5	100,46	11,7	1,67	85,3
Sulfúrico	96,0	98,08	18,0	1,84	55,5
Base					
Amônia†	28,0	17,03	14,8	0,90	67,6
Hidróxido de potássio	45,0	56,11	11,5	1,44	86,6
Hidróxido de sódio	50,5	40,00	19,3	1,53	51,8

†Amônia 28,0%p/p é o mesmo que hidróxido de amônio 56,6%p/p.

Análise Química Quantitativa

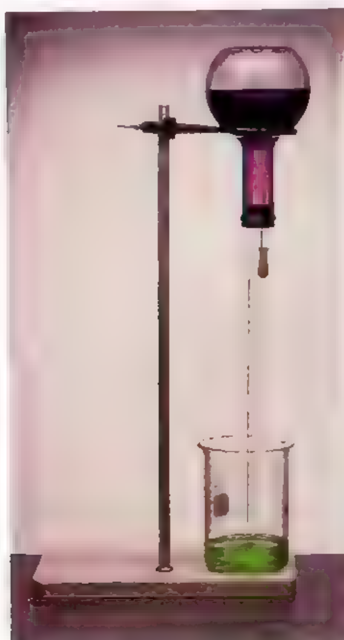
Pranchas em Cores



(*a*)



(*b*)



(*c*)

Prancha 1 Chafariz de HCl (Demonstração 6-2) (*a*) Solução indicadora da forma básica no bécher. (*b*) O indicador é sugado para o frasco e muda sua cor para a forma ácida. (*c*) Nível da solução ao final do experimento.

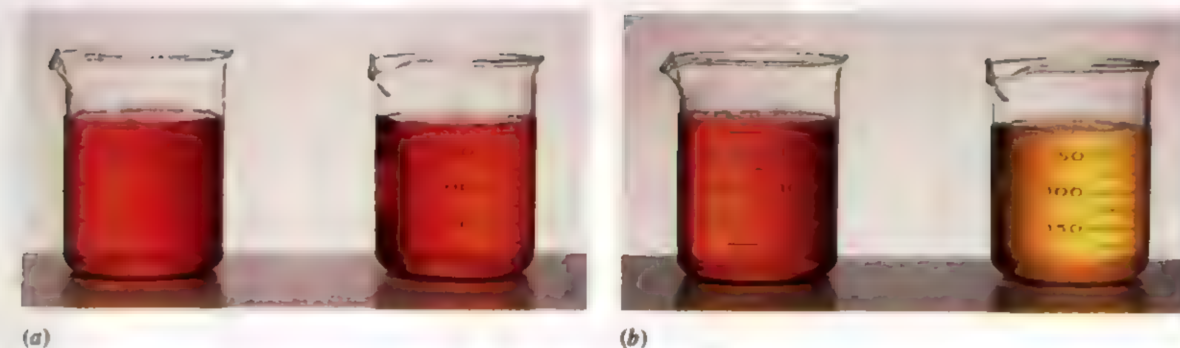


(*a*) (*b*)



(*c*)

Prancha 2 Titulação de Fajans de Cl^- com $AgNO_3$ Usando Diclorofluoresceína (Demonstração 7-1) (*a*) Indicador antes do início da titulação. (*b*) Precipitado de AgCl antes do ponto final. (*c*) Indicador adsorvido no precipitado após o ponto final.



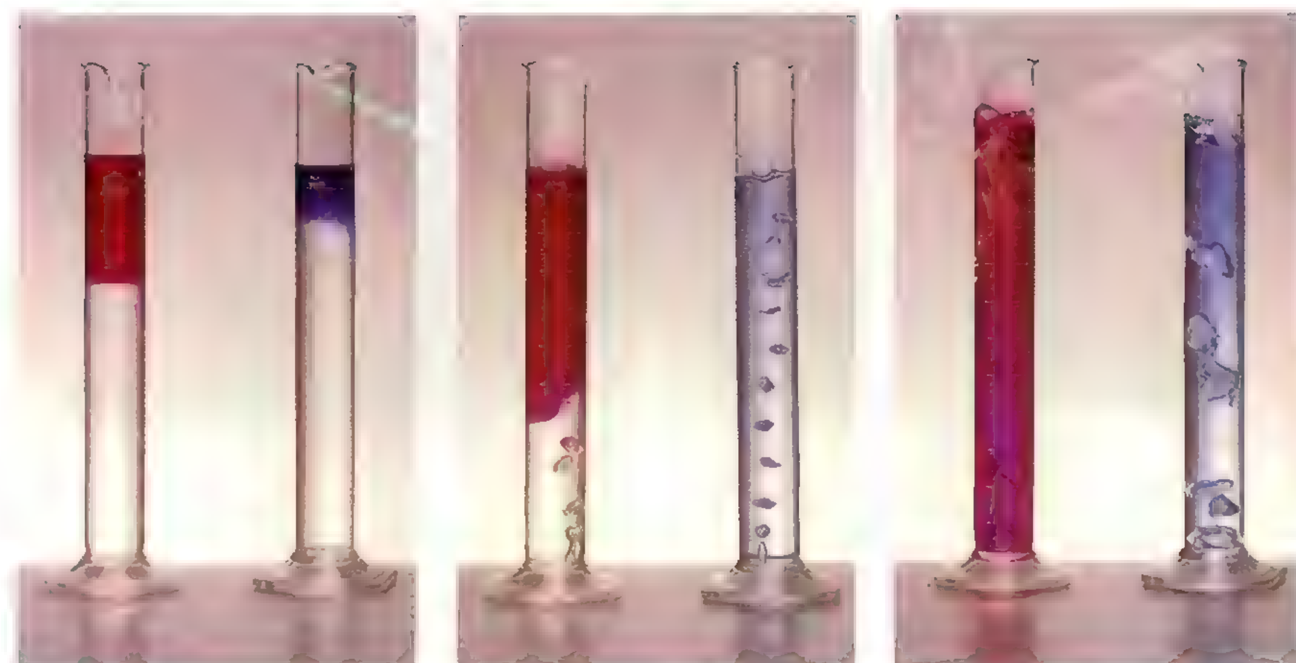
(*a*) (*b*)

Prancha 3 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica (Demonstração 8-1) (*a*) Dois bécheres contendo soluções idênticas com $FeSCN^{2+}$, Fe^{3+} e SCN^-. (*b*) Mudança de cor quando KNO_3 é adicionado ao bécher da direita.

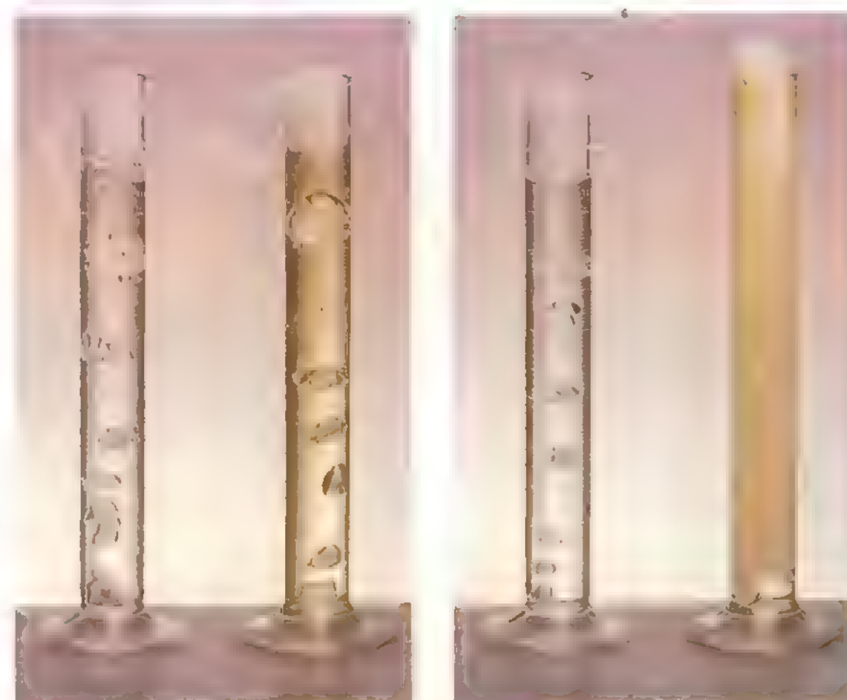


pH: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Prancha 4 Azul de Timol (Seção 12-6) O indicador ácido-base azul de timol entre pH 1 e 11. Os valores de pK são 1,7 e 8,9.



(*a*) (*b*) (*c*)



(*d*) (*e*)

Prancha 5 Indicadores e Acidez do CO_2 (Demonstração 12-1) (*a*) Provetas antes da adição de gelo seco. Soluções indicadoras de fenolftaleína em etanol (esquerda) e azul de bromotimol (direita) ainda não foram totalmente misturadas na proveta. (*b*) A adição de gelo seco provoca borbulhamento e agitação. (*c*) Agitação adicional. (*d*) A fenolftaleína muda para a sua forma ácida incolor. A cor do azul de bromotimol é conseqüência da mistura das formas ácida e básica. (*e*) Após a adição de HCl e agitação da proveta da direita, as bolhas de CO_2 podem ser vistas saindo da solução, e o indicador muda completamente para a sua forma ácida.



Prancha 6 Titulação de Cu(II) com EDTA Usando Agente Complexante Auxiliar (Seção 13-5) Solução 0,02 M de $CuSO_4$ antes da titulação (esquerda). Cor do complexo Cu(II)-amônia após a adição do tampão de amônia, pH 10 (centro). Cor do ponto final quando todos os ligantes amônia já foram deslocados pelo EDTA (direita).



(*a*)



(*b*)

Prancha 7 Titulação de Mg^{2+} pelo EDTA Usando o Indicador Negro de Eriocromo T (Demonstração 13-1) (*a*) Antes (esquerda), próximo (centro) e após (direita) o ponto de equivalência. (*b*) Mesma titulação com o vermelho de metila adicionado como um pigmento inerte para alterar a cor.



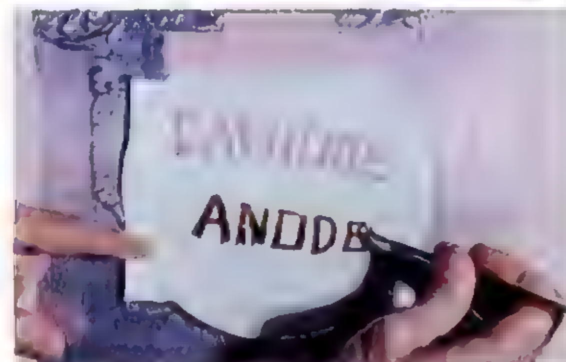


Prancha 8 Titulação de VO^{2+} com Permanganato de Potássio (Seção 16-4) A solução azul de VO^{2+} antes da titulação (esquerda). Mistura de VO^{2+} azul com VO_2^+ amarelo observada durante a titulação (centro). Cor escura do MnO_4^- no ponto final (direita).

Prancha 9 Titulação Iodométrica (Seção 16-7) Solução de I_3^- (esquerda). Solução de I_3^- antes do ponto final na titulação com $S_2O_3^{2-}$ (centro à esquerda). Solução de I_3^- imediatamente antes do ponto final com a presença de goma de amido (centro à direita). No ponto final (direita).



(*a*)



(*b*)



(*c*)

Prancha 10 Escrita Eletroquímica (Demonstração 17-1) (*a*) Tinta usada como catodo. (*b*) Tinta usada como anodo.(*c*) A polaridade da lâmina de metal ao fundo é contrária à das tintas e produz uma cor inversa na folha de papel de baixo.



Prancha 11 *Pennies* de Ouro e Prata (Demonstração 17-2) Esquerda: Aspecto original do *penny*. Centro: Aspecto após imersão em solução de Zn/NaOH 5% por poucos minutos. Direita: Aspecto depois da lavagem do *penny* e aquecimento deste numa chapa.

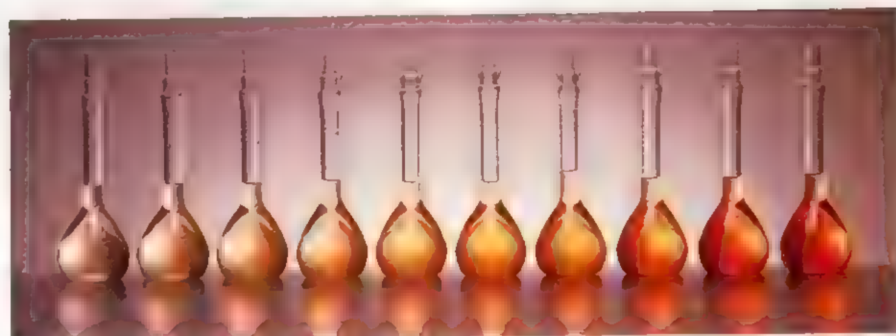


(*a*)

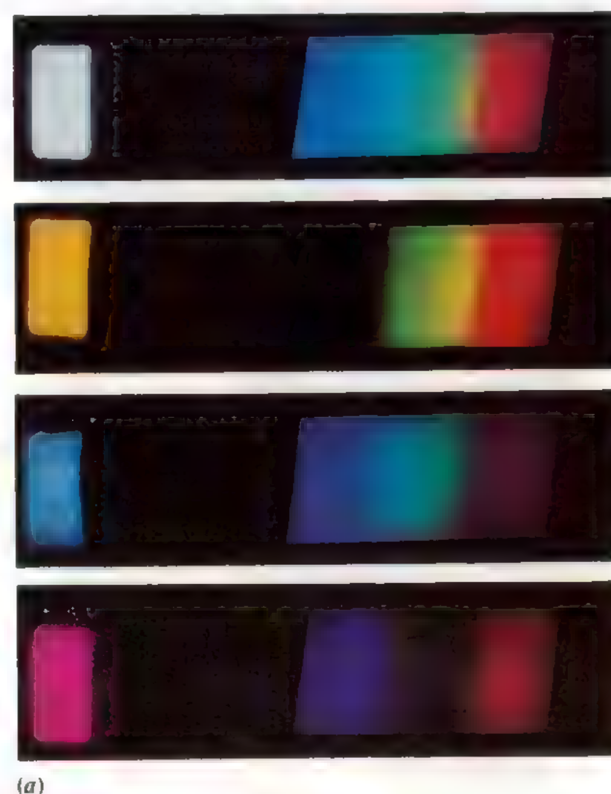


(*b*)

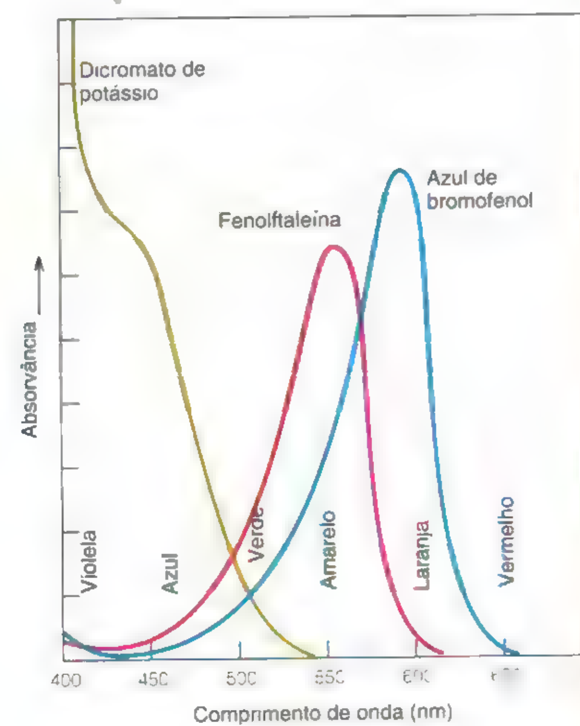
Prancha 12 Formação de Camada de Difusão Durante a Eletrólise (Boxe 18-1) (*a*) Eletrodo de cobre (Cu) (chapa plana, à esquerda) e eletrodo de platina (Pt) (cesta em rede, à direita) submersos em solução contendo KI e goma de amido, sem corrente elétrica. (*b*) Complexo goma de amido-iodo formado na superfície do anodo de Pt quando a corrente circula.



Prancha 13 Lei de Beer (Seção 19-2) Padrões de $Fe(fenantrolina)_3^{2+}$ para análise espectrofotométrica. Os balões volumétricos contêm $Fe(fenantrolina)_3^{2+}$ com concentrações de Fe na faixa entre 1 mg/L (esquerda) até 10 mg/L (direita). A absorvância, como está evidenciado pela intensidade da cor, é proporcional à concentração de ferro.



(*a*)



(*b*)

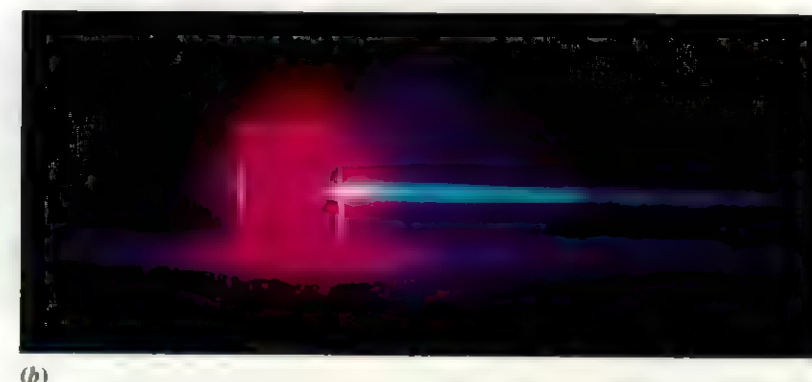
Prancha 14 Espectro de Absorção (Demonstração 19-1) (*a*) Espectro visível projetado (de cima para baixo) da luz branca, dicromato de potássio, azul de bromofenol e fenolftaleína. (*b*) Espectro de absorção visível dos mesmos compostos registrados com um espectrofotômetro.



Prancha 15 Rede de Dispersão (Seção 19-3) Espectro visível produzido por uma rede no interior de um espectrofotômetro.



(*a*)

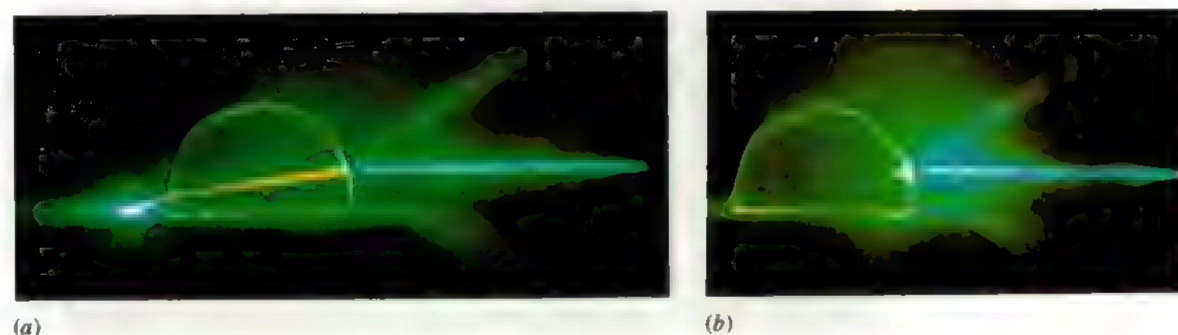


(*b*)

Prancha 16 Luminescência (Seção 19-6) (*a*) Cristal verde-granada de alumínio ítrio contendo uma pequena quantidade de Cr^{3+}. (*b*) Quando irradiado com luz azul de alta intensidade a partir de um laser do lado direito, o Cr^{3+} absorve a luz azul e emite a luz vermelha de menor energia. Quando o laser é retirado, o cristal aparece verde novamente. [Cortesia de M. Seltzer.]



Prancha 17 Desaparecimento da Luminescência do Ru(II) pelo O_2 (Seção 20-6) Esquerda: Luminescência vermelho-alaranjada da solução de (bipiridil)$_3$RuCl$_2$ ~5 μM em metanol após ter sido retirada a maior parte da umidade do ar por meio de borbulhamento com gelo seco. Direita: A luminescência é extinta (diminuída) após o borbulhamento de O_2 na solução em 30 s.

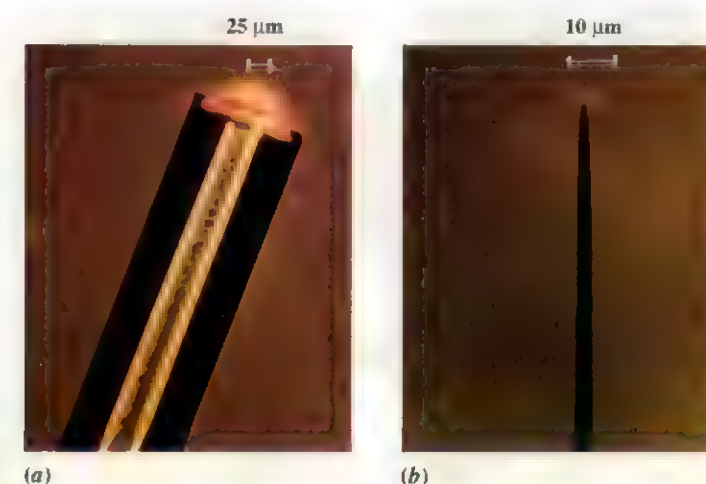


(*a*) (*b*)

Prancha 18 Transmissão, Reflexão, Refração, Absorção e Luminescência (Seção 21-1) (*a*) Laser azul-esverdeado direcionado para dentro de um cristal de ítrio alumínio dopado com Er^{3+}, que emite a luz amarela. A luz que está entrando no cristal pela direita é refratada (curvada) e parcialmente refletida no lado direito da superfície do cristal. O feixe de laser aparece amarelo no interior do cristal devido à luminescência do Er^{3+}. Assim que ele sai do cristal no lado esquerdo, o feixe de laser é refratado novamente e parcialmente refletido de volta para dentro do cristal (*b*) Mesmo experimento, mas com luz azul em vez de luz azul-esverdeada. A luz azul é absorvida pelo Er^{3+} e não penetra muito no cristal. [Cortesia de M. Seltzer.]

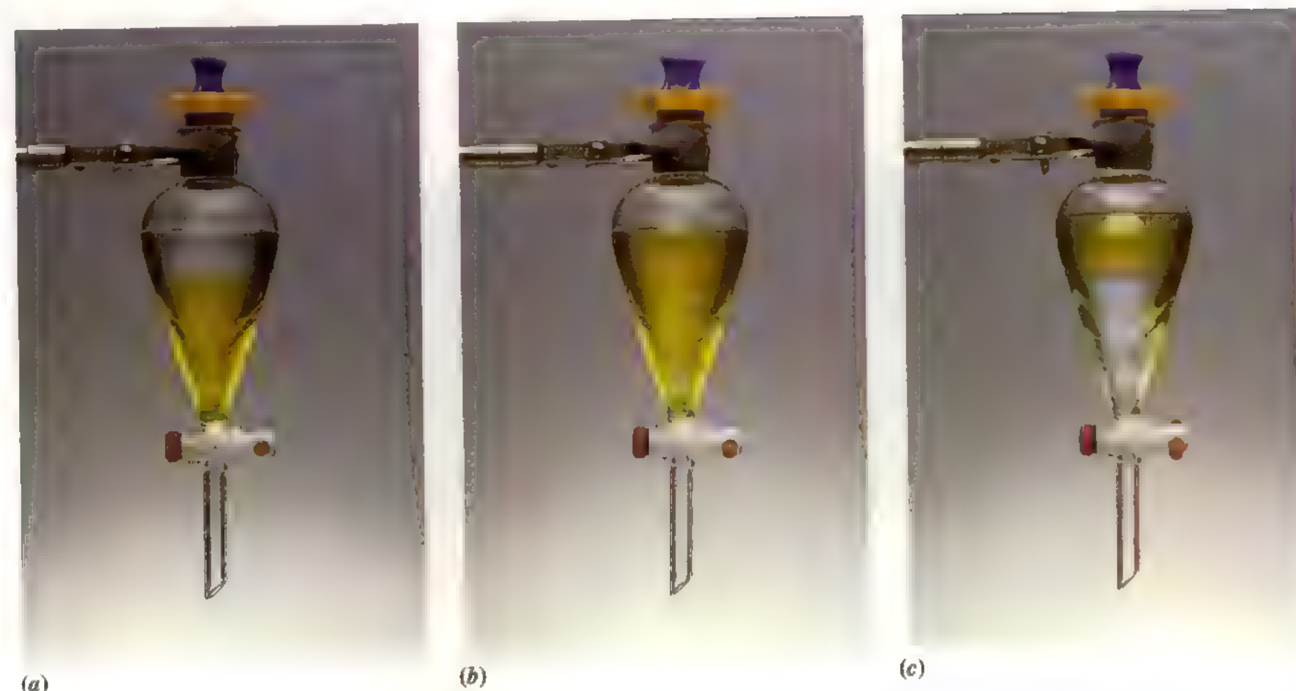


Prancha 19 Múltiplas Reflexões Internas em um Cristal (Seção 21-1) As múltiplas reflexões internas observadas quando a luz laser azul entra num cristal de ítrio alumínio dopado com Ho^{3+}. O feixe que está entrando pela direita é na maior parte refletido de volta para o cristal em cada face, criando um padrão ziguezague no interior do cristal. Parte da luz é transmitida para fora do cristal em cada face. Numa fibra ótica, o ângulo de incidência é tal que o feixe é refletido totalmente dentro da fibra. [Cortesia de M. Seltzer.]

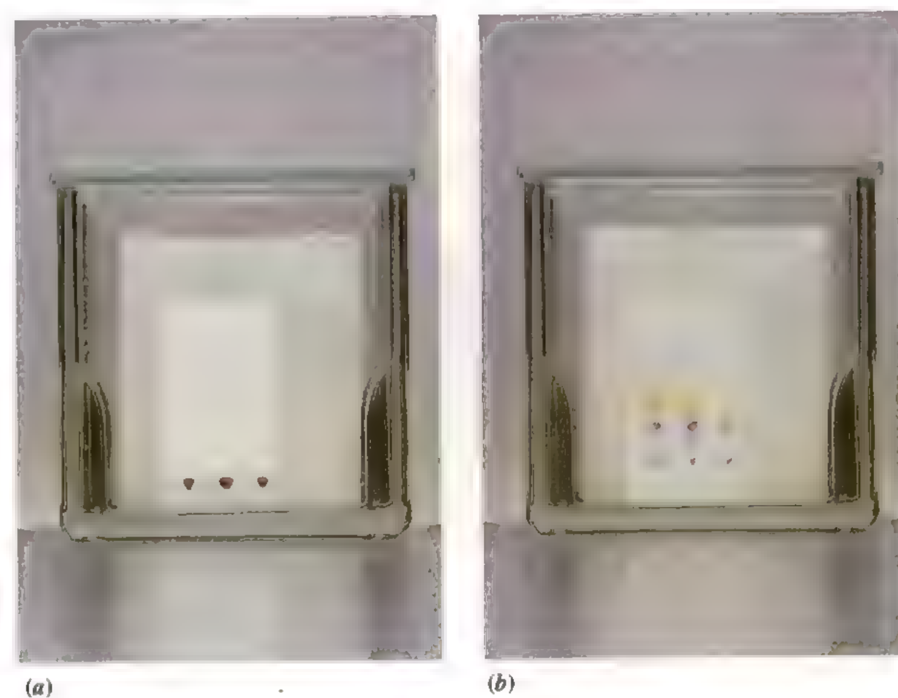


(*a*) (*b*)

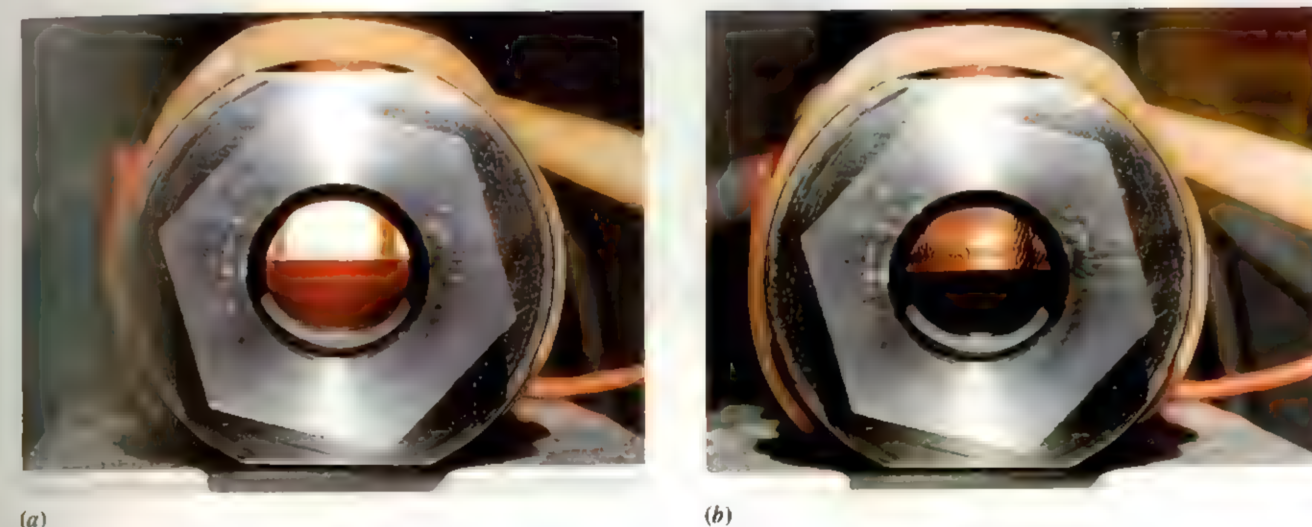
Prancha 20 Optodo de Oxigênio (Seção 21-7) (*a*) Sensor preparado a partir de uma fibra óptica de 100 μm de diâmetro. A camada ativa na ponta contém cloreto de Ru(II)tris(1,10-fenantrolina) dissolvido em poliacrilamida, que está ligada covalentemente com a fibra. A luz que passa pela fibra excita o composto de Ru, que emite a luz vermelho-alaranjada característica. A luminescência é detectada por um microscópio como o que está mostrado no início do Capítulo 10. Quando submerso numa amostra contendo O_2, a emissão diminui. A diminuição é uma medida da concentração de O_2. (*b*) Optodo com uma ponta da ordem de submícrons, extraída de uma fibra maior. Esta fibra pode detectar 10 amol de O_2. [De Z. Rosenzweig e R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2650.]

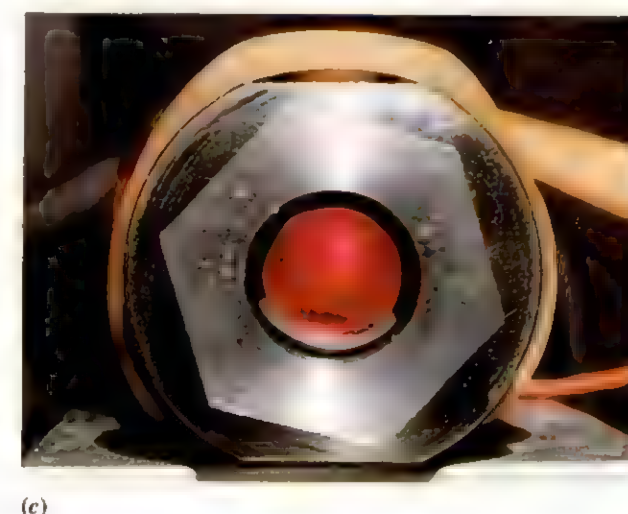


Prancha 21 Extração de Nitrato de Uranila da Água em Éter (Seção 23-1) (*a*) Funil de separação com a camada aquosa inferior contendo solução amarela de $UO_2(NO_3)_2$ 1 M (mais solução 3 M de HNO_3 e solução 4 M de $Ca(NO_3)_2$) debaixo da camada incolor de éter etílico antes da mistura. (*b*) O nitrato de uranila amarelo é distribuído em ambas as camadas após a agitação. (*c*) Depois de oito extrações com éter, foi retirado quase todo o nitrato de uranila amarelo da camada aquosa.



Prancha 22 Cromatografia em Camada Delgada (Capítulo 25) A mistura a ser separada é colocada em pequenos pontos próximos da base de uma placa de vidro ou plástico, coberta com uma fase estacionária adsorvente. Quando a placa é colocada numa quantidade rasa de solvente dentro de uma cuba, o líquido migra para cima da placa pela ação capilar. Os diferentes componentes da mistura são carregados ao longo da placa pelo solvente em diferentes graus de extensão, dependendo da força de adsorção destes pela fase estacionária. Quanto mais forte a adsorção, menor o caminho de um componente. (*a*) O solvente sobe por uma mistura de pigmentos perto da base da placa. (*b*) A separação é completada depois de o solvente ter subido a maior parte da placa.

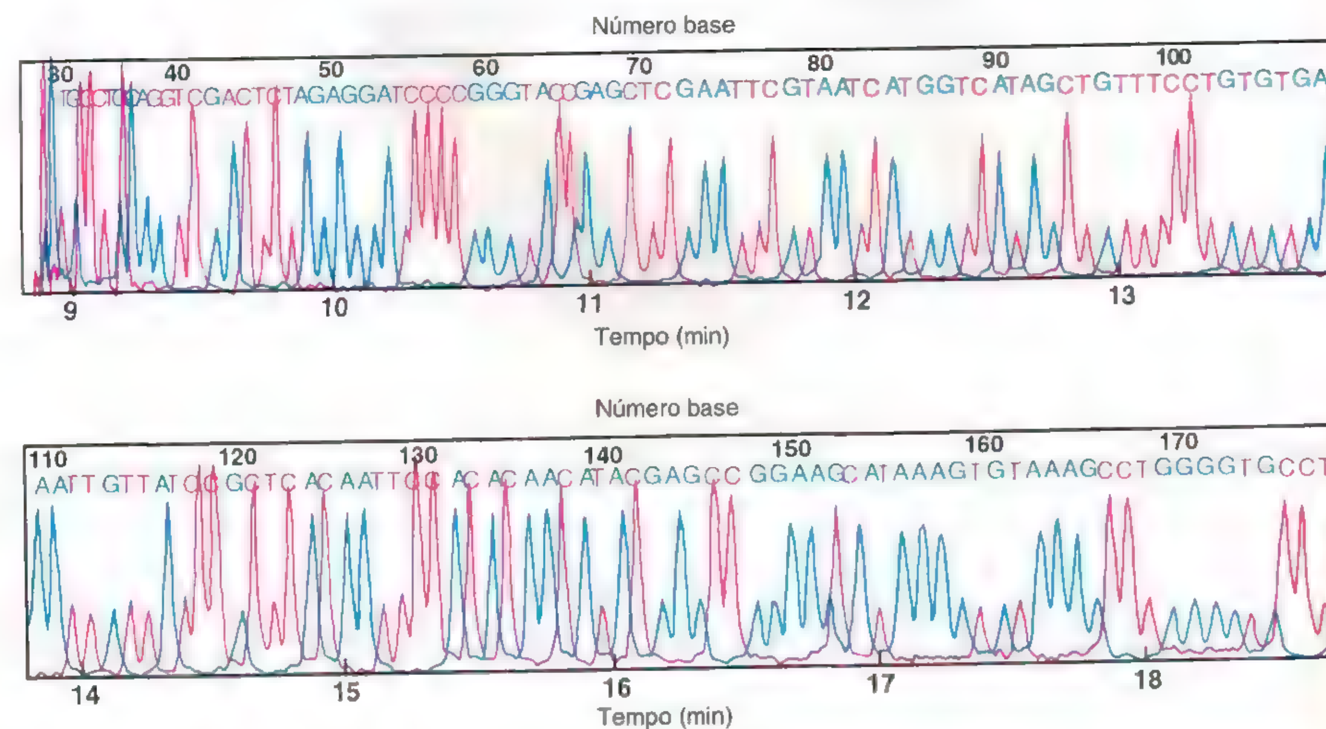




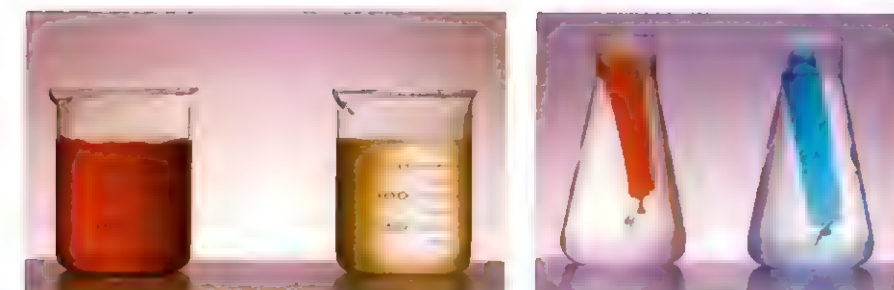
Prancha 23 Dióxido de Carbono Supercrítico (Boxe 25-2) (*a*) Dióxido de carbono líquido numa câmara de aço de 60 mL a 30°C e 6,9 MPa. A cor vermelha é oriunda de uma pequena quantidade de I_2 adicionada ao líquido para torná-lo visível. (*b*) Início da transição da fase supercrítica assim que a temperatura aumenta. (*c*) Dióxido de carbono supercrítico monofásico. [De H. Black, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 124A. As fotos são cortesia de D. Pesiri e W. Tumas, Los Alamos National Laboratory.]



Prancha 24 Separação por Troca Iônica de Co(II) e Ni(II) (Seção 26-1) Foi aplicada uma solução contendo Co(II) e Ni(II) em HCl 6 M na parte de cima da coluna cromatográfica de troca catiônica. O Ni(II) azul foi eluído primeiro e coletado em provetas. O Co(II) verde manteve-se mais fortemente na coluna e não foi bem eluído dela.



Prancha 25 Seqüenciamento de DNA por Eletroforese Capilar em Gel com Marcadores Fluorescentes (Seção 26-5) Os picos maiores em vermelho correspondem às cadeias que terminam em citosina, e os picos menores em vermelho correspondem à timina. Os picos maiores em azul originam-se da adenina, e os picos menores em azul indicam a guanina. São necessários dois marcadores fluorescentes diferentes e dois comprimentos de onda de fluorescência para gerar esta informação. [De M. C. Ruiz-Martinez, J. Berka, A. Belenkii, F. Foret, A. W. Miller, e B. L. Karger, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2851.]



(a)



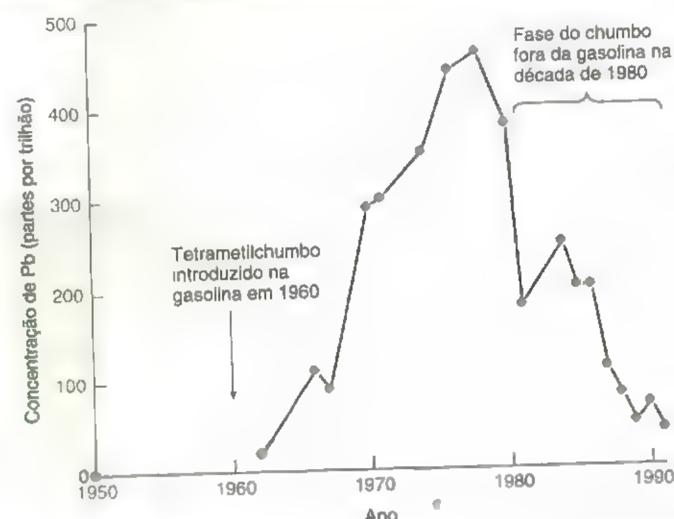
(b)



(c)

Prancha 26 Colóides e Diálise (Demonstração 27-1) *(a)* Fe(III) aquoso usual (direita) e Fe(III) coloidal (esquerda). *(b)* Bolsas de diálise contendo Fe(III) coloidal (esquerda) e uma solução de Cu(II) (direita) imediatamente após a colocação em erlenmeyers com água. *(c)* Após 24 h de diálise, o Cu(II) se difundiu para fora e está disperso uniformemente entre a bolsa e o erlenmeyer, mas o Fe(III) coloidal permaneceu dentro da bolsa.

Ações e Conseqüências



Teor de chumbo de um vinho francês como função do ano da vindima. O eixo vertical mostra a concentração de chumbo em picogramas (10^{-12} gramas) por grama de vinho. Essa unidade é chamada *partes por trilhão*, porque representa gramas de chumbo por trilhão de gramas (10^{12}) de vinho. [Dados de R. Lobinski, C. Witte, F. C. Adams, P. L. Teissedre, J. C. Cabanis e C. F. Boutron, *Nature* **1994**, *370*, 24. A nota refere-se à revista *Nature*, volume *370*, página 24, publicada no ano de **1994**.]

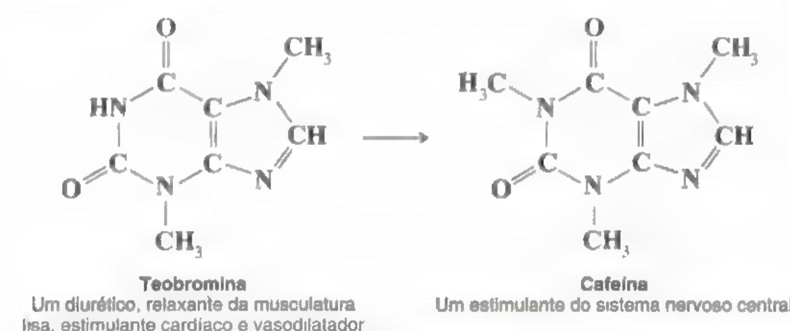
A ilustração mostra os resultados de um experimento de química analítica destinado a responder questões importantes para as pessoas que fazem política. O gráfico mostra a concentração de Pb oriundo do trimetilchumbo, $(CH_3)_3Pb^+$, medida em 19 vindimas de um vinho francês feito de uvas colhidas em uma mesma área próxima a duas estradas de muito movimento. A concentração de trimetilchumbo em vinhos obtidos de uvas cultivadas afastadas dessas mesmas estradas é menor. Há suspeita de que a fonte de chumbo é o tetrametilchumbo, $(CH_3)_4Pb$, introduzido na gasolina européia como um agente antidetonante em 1960. Vinhos da safra de 1950 não possuem quantidades detectáveis de $(CH_3)_3Pb^+$, mas, a partir da safra de 1978, sua concentração atingiu um pico de 460 partes por trilhão (460×10^{-12} g de Pb por grama de vinho), aproximadamente 100 vezes maior que a concentração de chumbo na água potável. O chumbo foi retirado da gasolina durante a década de 80, e a concentração de chumbo no vinho mostrou uma queda correspondente.

A correlação entre o aparecimento e o desaparecimento do chumbo na gasolina e sua concentração no vinho sugere fortemente que o chumbo no vinho era derivado do chumbo na gasolina. Contudo, embora o vinho não seja um componente principal na maioria das dietas das pessoas, é provável que as frutas e os vegetais que crescem próximos a estradas estejam contaminados com chumbo assim como as uvas estavam. Eliminar o chumbo da gasolina certamente reduziu o chumbo em nossa dieta. Entre os efeitos deletérios da ingestão de chumbo estão os danos ao cérebro e a anemia em crianças. A química analítica exerce uma função decisiva na identificação da origem do chumbo consumido por pessoas e na avaliação da eficácia dos regulamentos designados para reduzir a exposição ao chumbo.

CAPÍTULO 0

O Processo Analítico

O chocolate tem sido o salvador de muitos estudantes na longa noite que antecede uma prova. Meu chocolate em barra favorito, preparado com 33% de gordura e 47% de açúcar, me impeliu nas montanhas de Sierra Nevada na Califórnia. Além de conter alta energia, o chocolate carrega uma energia extra com o efeito estimulante da cafeína e seu precursor bioquímico, a teobromina.



Teobromina
Um diurético, relaxante da musculatura lisa, estimulante cardíaco e vasodilatador

Cafeína
Um estimulante do sistema nervoso central

O excesso de cafeína é prejudicial para a maioria das pessoas, e mesmo pequenas quantidades não são bem toleradas por algumas pessoas. Quanto de cafeína possui uma barra de chocolate? Quanto é em comparação com a quantidade de café ou de um refrigerante? Na Universidade de Bates, no Maine, o Professor Tom Wenzel ensina a seus alunos resolvendo problemas de química por meio de questões como essas.[1] *Como você* mediria a quantidade de cafeína de uma barra de chocolate?

0-1 Os Químicos Analíticos São Detetives — e às Vezes a Vida É Confusa !

Dois estudantes, Denby e Scott, iniciaram suas pesquisas de computador na biblioteca em busca de métodos para analisar a cafeína no chocolate. Pesquisando pelo *Chemical Abstracts*,* a fonte mais completa para a pesquisa de artigos publicados em jornais de química, usando "cafeína" e "chocolate" como palavras-chave, eles descobriram numerosos artigos em jornais de química. Um dos artigos, "Determinação de Teobromina e Cafeína em Produtos de Cacau e Chocolate por Cromatografia Líquida de Alta Pressão"[2], descreve um procedimento analítico que aparentou ser particularmente bem adaptado para o equipamento disponível no laboratório deles. Denby e Scott sabiam também que um procedimento alternativo descrito em outro artigo que eles encontraram não funcionou muito bem para outros estudantes em anos anteriores.

* *Chemical Abstracts* é a fonte mais abrangente para localização de artigos publicados em revistas de química.



Fig. 0-1 Gral de cerâmica com pistilo usado para triturar sólidos em um pó fino.

Preparo da Amostra

A primeira etapa no procedimento pede para pesar uma certa quantidade de chocolate e extrair a sua gordura diluindo-a em um solvente de hidrocarboneto. A gordura precisa ser removida porque ela interfere com a última etapa (cromatografia) da análise. Infelizmente, se você apenas agitar um pedaço de chocolate com o solvente, a extração não é muito eficaz porque o solvente não tem acesso ao interior do chocolate. Então, nossos engenhosos estudantes cortaram o chocolate em finos pedaços e os colocaram em um gral (Fig. 0-1) para triturar o sólido em pequenas partículas.

Imagine-se tentando moer um chocolate! O sólido é muito macio e maleável para ser moído. Então Denby e Scott congelaram o gral com as fatias de chocolate. Quando o chocolate se encontra frio, ele é suficientemente quebradiço para ser moído em um gral resfriado. Então os pequenos pedaços são colocados em um tubo de centrífuga de 15 mililitros (mL) pré-pesado e sua massa é anotada.

A Fig. 0-2 resume a próxima parte do procedimento do experimento. Uma porção de 10 mL do solvente orgânico, éter de petróleo, foi adicionada ao tubo e então fechada com uma rolha. O tubo foi agitado vigorosamente para dissolver a gordura do chocolate sólido no solvente. A cafeína e a teobromina são insolúveis nesse solvente. A mistura do líquido e finas partículas é então centrifugada para compactar o chocolate no fundo do tubo. O líquido claro, contendo gordura dissolvida, pode agora ser **decantado** (entornado) e descartado. Extrações com novas porções de solvente foram repetidas mais duas vezes para garantir a remoção completa da gordura do chocolate. O solvente residual no chocolate foi finalmente removido por aquecimento do tubo de centrífuga em um bécher com água fervente. Pesando o tubo de centrífuga que contém o resíduo de chocolate desengordurado e subtraindo a massa conhecida do tubo vazio, a massa de resíduo de chocolate pode ser calculada.

As substâncias a serem determinadas — cafeína e teobromina, nesse caso — são chamadas de **constituintes** (em volumetria, muitas vezes serão chamadas de **titulado**). A próxima etapa no procedimento do preparo da amostra foi fazer uma **transferência quantitativa** (uma transferência completa) do resíduo de chocolate desengordurado para um erlenmeyer para dissolver o constituinte em água para a análise química. Se qualquer resíduo não for transferido do tubo de centrífuga para o erlenmeyer, a análise final deverá ter um erro porque todo o constituinte não estará presente. Para fazer a transferência quantitativa, Denby e Scott adicionaram alguns mililitros de água pura ao tubo de centrífuga e usaram aquecimento e agitação para dissolver ou suspender a maior quantidade de chocolate possível. A **pasta** (uma suspensão de um sólido em um líquido) foi então transferida do tubo de centrífuga para um erlenmeyer de 50 mL. Eles repetiram o procedimento várias vezes com novas porções de água para garantir que todo o chocolate tivesse sido transferido do tubo de centrífuga para o erlenmeyer.

Para completar a dissolução dos constituintes em análise do resíduo do chocolate na água, Denby e Scott adicionaram água pura para levar o volume em torno de 30 mL. Aqueceram o frasco e seu conteúdo em banho-maria

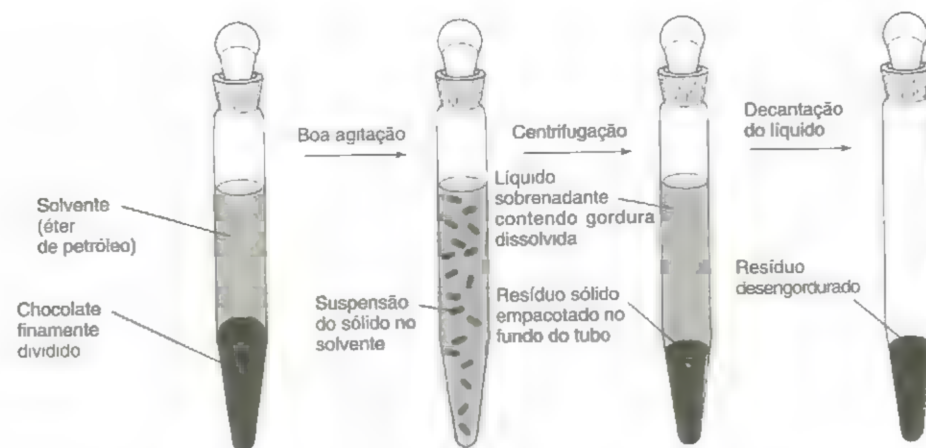


Fig. 0-2 Extração de gordura do chocolate para deixar um resíduo sólido desengordurado para análise.

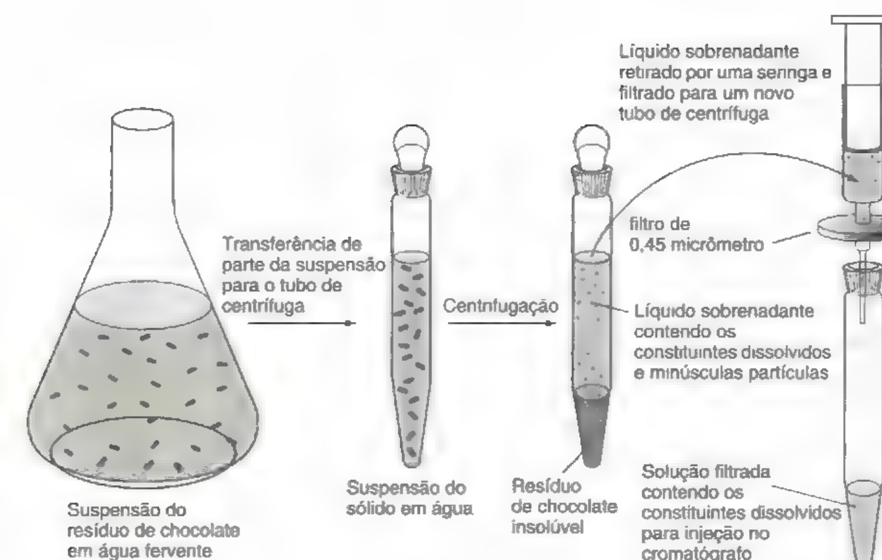


Fig. 0-3 Centrifugação e filtração são usadas para separar resíduos sólidos indesejáveis da solução aquosa dos constituintes em análise.

para extrair toda a cafeína e teobromina do chocolate para a água. Para calcular mais tarde a quantidade de constituinte, a massa total do solvente (água) deve ser conhecida exatamente. Denby e Scott conheciam a massa do resíduo de chocolate no tubo de centrífuga e conheciam a massa do erlenmeyer vazio. Então eles colocaram o erlenmeyer em uma balança e adicionaram água pura gota a gota até a massa total indicada, que foi exatamente 33,3 g de água no erlenmeyer. Mais tarde, eles irão comparar soluções conhecidas dos constituintes puros em água com a solução contendo 33,3 g de água.

Antes de Denby e Scott poderem injetar a solução desconhecida em um cromatógrafo para a análise química, eles têm que fazer uma limpeza final da amostra (Fig. 0-3). A pasta do resíduo do chocolate na água contém minúsculas partículas sólidas que certamente irão entupir suas caras colunas cromatográficas e estragá-las. Assim, eles transferiram uma porção da pasta para um tubo de centrífuga e centrifugaram a mistura para empacotar o máximo de sólido possível no fundo do tubo. O turvo e pardo **líquido sobrenadante** (líquido acima do sólido compactado) foi então filtrado através de uma membrana cujos poros são exatamente 0,45 micrômetros ($0{,}45 \times 10^{-6}$ metros) de diâmetro em uma última tentativa de remover as minúsculas partículas de sólido do líquido.

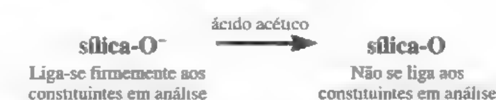
É crítico evitar injetar sólidos dentro da coluna cromatográfica; mas o líquido pardo ainda se mantém turvo. Então Denby e Scott fizeram turnos entre suas aulas para repetir as etapas de centrifugação e filtração por cinco vezes. Após cada ciclo no qual o líquido sobrenadante foi filtrado e centrifugado, ele ficou um pouco mais claro. Mas o líquido não estava completamente límpido. Dando tempo suficiente mais sólido, parece sempre se precipitar da solução filtrada.

O tedioso procedimento descrito até agora é chamado **preparo da amostra** — a transformação da amostra em um estado que seja apropriado para análise. Nesse caso, a gordura foi removida do chocolate, os constituintes foram extraídos em água e o sólido residual foi separado da água.

A Análise Química (Finalmente!)

Comprometendo-se com a verdade, Denby e Scott decidiram que a solução aquosa que continha seus constituintes estava tão clara quanto eles puderam fazer considerando-se o tempo disponível. A etapa seguinte foi injetar a solução em uma coluna *cromatográfica*, que irá separar os componentes da mistura e medir a quantidade de cada constituinte. A coluna na Fig. 0-4a é empacotada com minúsculas partículas de sílica (SiO_2) cujas superfícies são recobertas por uma ligação covalente com moléculas de hidrocarbonetos. Vinte microlitros ($20{,}0 \times 10^{-6}$ litros) da solução do extrato de chocolate foram injetados na coluna e eluídos através dela com um fluxo de 1,0 mL por minuto com um solvente feito pela mistura de 79 mL de água pura, 20 mL de metanol e 1 mL de ácido acético.* A cafeína

*O solvente cromatográfico é selecionado por um processo sistemático de tentativa e erro descrito no Cap. 25 A função do ácido acético é reagir com os átomos de oxigênio carregados negativamente que existem na superfície da sílica e que, se não forem neutralizados, ligariam firmemente uma pequena fração de cafeína e teobromina.



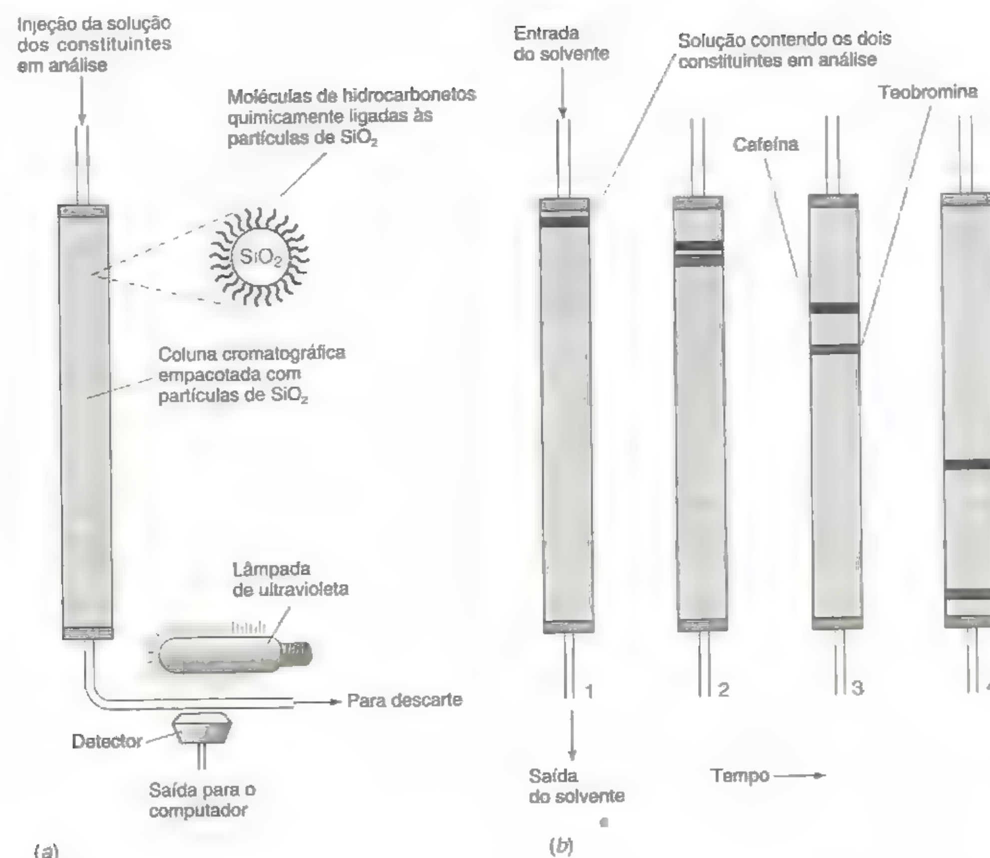


Fig. 0-4 Princípio da cromatografia líquida. (*a*) Experimento cromatográfico usando um monitor de absorção de ultravioleta para detectar os constituintes em análise na saída da coluna. (*b*) Separação de cafeína e teobromina por cromatografia. A cafeína é mais solúvel do que a teobromina na camada de hidrocarboneto das partículas na coluna. Portanto, a cafeína é retida mais fortemente e move-se através da coluna mais lentamente do que a teobromina.

é mais solúvel que a teobromina no hidrocarboneto que se encontra na superfície da sílica. Portanto, a cafeína "fixa-se" mais do que a teobromina nas partículas de sílica revestidas da coluna. Como ambos os constituintes são retirados da coluna pelo fluxo do solvente, a teobromina alcança a saída da coluna antes da cafeína porque a teobromina não se liga à sílica revestida tão fortemente quanto a cafeína (Fig. 0-4b).

Os constituintes são detectados na saída da coluna por sua habilidade de absorver a radiação ultravioleta.* Quando cada composto emerge da coluna, ele absorve a radiação emitida da lâmpada na Fig. 0-4a e menos radiação atinge o detector. O gráfico da resposta do detector contra o tempo na Fig. 0-5 é chamado de *cromatograma*. A teobromina e a cafeína são os picos maiores no cromatograma. Cada um dos picos menores é um outro componente do extrato aquoso do chocolate.

O cromatograma sozinho não nos diz que componentes estão na amostra desconhecida. Se você não sabe de antemão o que esperar, você necessitará de um grande esforço para identificar os picos no cromatograma. Uma maneira de identificar os picos individualmente é medir as características espectrais de cada um quando ele emerge da coluna. Outra maneira é adicionar uma amostra autêntica de cafeína ou teobromina à amostra desconhecida e ver se um dos picos aumenta sua magnitude.

A identificação de *quem* é em uma amostra desconhecida é chamada de **análise qualitativa**. A identificação de *quanto* está presente é chamada de **análise quantitativa**. A maior parte deste livro trata da análise quantitativa.

Na Fig. 0-5, a *área* sob cada pico é proporcional à quantidade de cada componente que passa através do detector. A melhor maneira de medir a área é com um computador que recebe os dados do detector durante o experimento cromatográfico. Denby e Scott não possuem um computador no cromatógrafo deles, então eles mediram a *altura* de cada pico.

*Apenas substâncias que absorvem a radiação ultravioleta em um comprimento de onda de 254 nanômetros são observadas na Fig. 0-5. De longe, os componentes principais no extrato aquoso são açúcares, mas eles não são detectados nesse experimento.

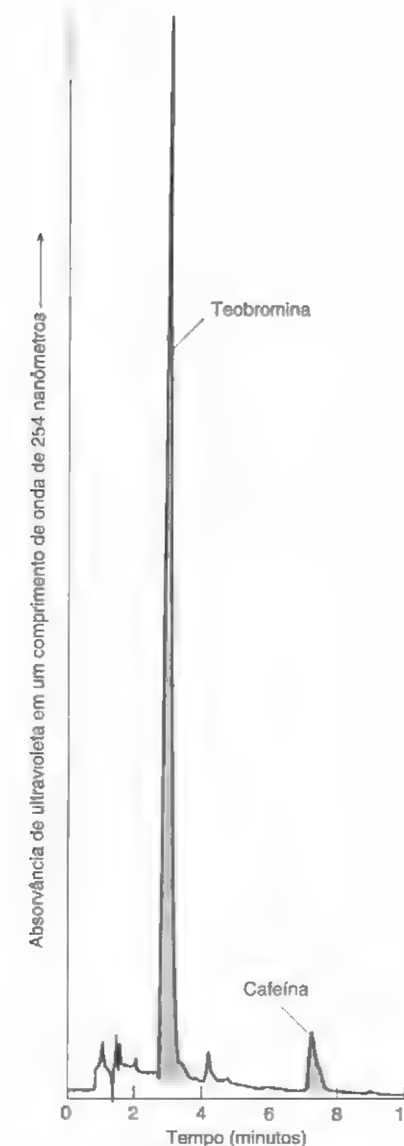


Fig. 0-5 Cromatograma de 20,0 microlitros de extrato de chocolate preto. A coluna com 4,6 mm de diâmetro × 150 mm de comprimento, empacotada com partículas de Hypersil ODS de 5 micrômetros, foi eluída (lavada) com água:metanol:ácido acético (79:20:1 por volume) com um fluxo de 1,0 mL por minuto.

Curvas de Calibração

Em geral, dois constituintes diferentes com concentrações iguais fornecem diferentes respostas no detector do cromatógrafo. Portanto, a resposta do detector deve ser medida para concentrações conhecidas de cada constituinte em análise. Um gráfico mostrando a resposta do detector como uma função da concentração do constituinte em análise é chamado de **curva de calibração** ou *curva-padrão*. Para construir uma curva de calibração, **soluções-padrão** contendo concentrações conhecidas de teobromina ou cafeína pura foram preparadas e injetadas na coluna, e foram medidas as alturas dos picos resultantes. A Fig. 0-6 é um cromatograma de uma das soluções-padrão, e a Fig. 0-7 mostra as curvas de calibração feitas por injeção contendo 10,0, 25,0, 50,0 ou 100,0 microgramas de cada constituinte por grama de solução.

As linhas retas que atravessam os pontos de calibração experimental podem então ser usadas para encontrar as concentrações de teobromina e cafeína em uma amostra desconhecida. Por exemplo, a Fig. 0-7 mostra que se a altura do pico de teobromina observado de uma solução desconhecida é 15,0 cm, então a concentração é de 76,9 microgramas por grama de solução.

Interpretando os Resultados

Sabendo quanto de constituinte estava no extrato aquoso do chocolate, Denby e Scott podem calcular quanto de teobromina e de cafeína tem no chocolate original. Resultados para chocolates preto e branco são mostrados na Tabela 0-1. As quantidades encontradas no chocolate branco são apenas cerca de 2% maior que as quantidades no chocolate preto.

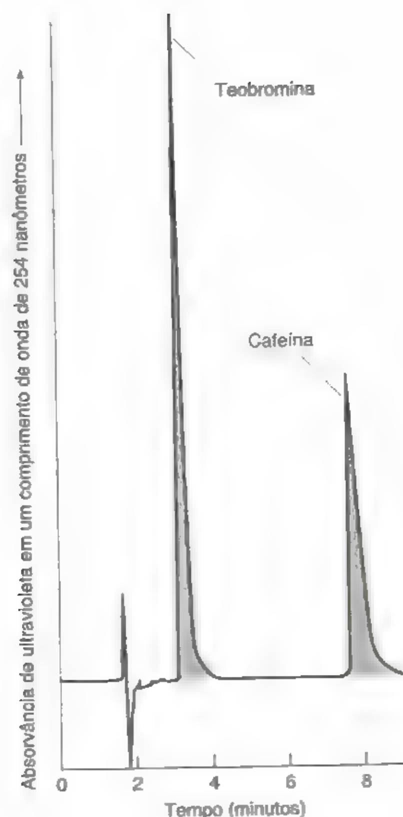


Fig. 0-6 Cromatograma de 20,0 microlitros de uma solução-padrão contendo 50,0 microgramas de teobromina e 50,0 microgramas de cafeína por grama de solução.

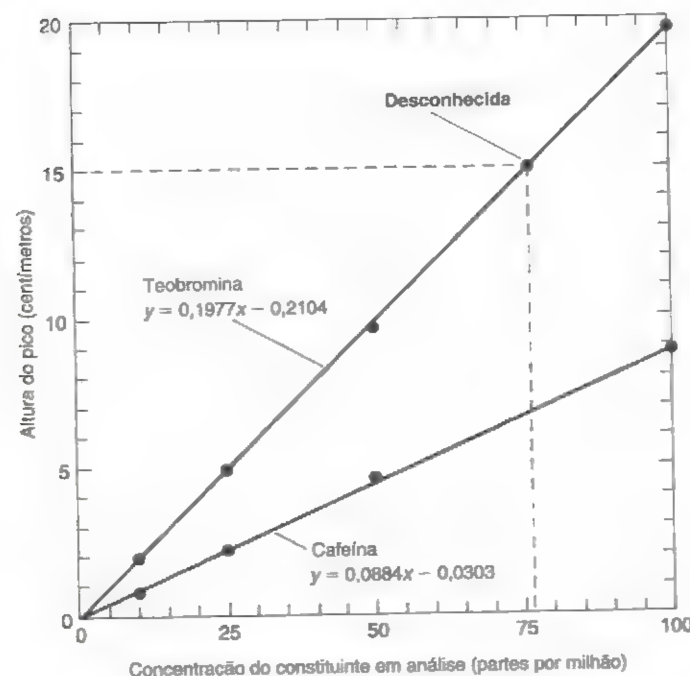


Fig. 0-7 Curvas de calibração mostrando as alturas dos picos observados para concentrações conhecidas de compostos puros. Uma parte por milhão é um micrograma de constituinte em análise por grama de solução. As equações das retas traçadas através dos pontos experimentais foram determinadas pelo *método dos mínimos quadrados* descrito no Cap. 5.

Tabela 0-1 Análise dos chocolates preto e branco

	Gramas de constituinte por 100 gramas de chocolate	
Constituinte	Chocolate preto	Chocolate branco
Teobromina	0,392 ± 0,002	0,010 ± 0,007
Cafeína	0,050 ± 0,003	0,0009 ± 0,0014

As incertezas são os *desvios-padrão* de três injeções de cada extrato.

A tabela também informa o *desvio-padrão* de três medidas de cada amostra. O desvio-padrão, que é discutido no Cap. 4, é uma medida da reprodutibilidade dos resultados. O desvio-padrão deve ser comparado com o valor médio para o qual é aplicado. Se três amostras derem resultados idênticos, o desvio-padrão será 0. Se o desvio-padrão for muito grande, então os resultados não são muito reprodutivos. Para a teobromina em chocolate preto, o desvio-padrão (0,002) é menor que 1% da média (0,392), então dizemos que a medida é muito reprodutível. Para a teobromina em chocolate branco, o desvio-padrão (0,007) é quase tão grande quanto a média (0,010), então as medidas não são muito reprodutíveis.

O árduo caminho até resultados analíticos confiáveis não é o fim da história. O objetivo da análise é sempre alcançar alguma interpretação ou decisão. A Tabela 0-1 nos diz que há muito mais teobromina do que cafeína no chocolate preto. Ela também nos diz que existem outras substâncias em muito menor quantidade no chocolate branco. O chocolate preto é feito de sementes de cacau, conhecidas por conterem teobromina e cafeína. O chocolate branco vem da alfarroba, a qual Denby e Scott não acreditam que contenha teobromina e cafeína. Existem várias explicações possíveis para os pequenos e não muito reprodutíveis picos cromatográficos da teobromina e da cafeína do chocolate branco.

1. O chocolate preto e o chocolate branco vieram de uma loja que fabrica chocolates fabulosos. É possível que algum chocolate preto deixado nos utensílios de fabricação tenha contaminado o chocolate branco.
2. É possível que Denby e Scott tenham contaminado seus extratos de chocolate branco com o extrato de chocolate preto em algum ponto do procedimento.
3. É possível que os picos muito pequenos no cromatograma do chocolate branco não sejam na verdade teobromina e cafeína. Quando em dúvida, é necessário a identificação positiva dos picos, normalmente feita por medidas de características espectrais.

As questões iniciais apresentadas no início deste capítulo são: "Quanto de cafeína existe em uma barra de chocolate?" e "Qual é a sua comparação com a quantidade existente no café e em refrigerantes?" Após todo esse trabalho, Denby e Scott descobriram quanto de cafeína existe em *uma* barra de chocolate em particular que eles analisaram. Daria muito mais trabalho amostrar mais barras de chocolate do mesmo tipo e muitos tipos diferentes de chocolate para obter uma visão mais universal do conteúdo de cafeína do chocolate em geral. A Tabela 0-2 compara os resultados de vários diferentes tipos de análises de diferentes fontes de cafeína. Uma lata de refrigerante ou uma xícara de chá contêm cerca de um quarto a metade da quantidade de cafeína de uma xícara pequena de café. O chocolate contém igualmente menos cafeína, mas uma pessoa faminta que come muito chocolate pode ter uma bela surpresa!

Tabela 0-2 Quantidade de cafeína contida em bebidas e alimentos

Fonte	Cafeína (miligramas por porção)	Tamanho da porção (gramas)
Café comum	106-164	141,75
Café descafeinado	2-5	141,75
Chá	21-50	141,75
Bebida à base de cacau	2-8	170,01
Chocolate quente	35	28,35
Chocolate ao leite	20	28,35
Leite achocolatado	6	28,35
Refrigerantes cafeinados	36-57	340,02

FONTE: Tea Association (http://www.chinamist.com/caffeine.htm).

0-2 Amostragem e Preparo da Amostra

Uma barra de chocolate não apresenta a mesma dificuldade em se obter uma amostra para análise química que uma substância cuja composição não é a mesma em toda a sua extensão. Dizemos que uma substância é **homogênea** se sua composição é a mesma em toda parte. Em contraste, uma substância **heterogênea** possui uma composição diferente de um lugar para o outro. Por exemplo, a Fig. 0-8 mostra como a concentração de alumínio varia em função da profundidade em um local do Oceano Atlântico. Se você precisar saber quanto de alumínio há na água do oceano, você não poderá simplesmente pegar uma amostra de uma só profundidade de um só lugar. Da mesma forma um lago raso é provavelmente heterogêneo, com a camada superior em equilíbrio com a atmosfera e o fundo em equilíbrio com os sedimentos. A temperatura e os gradientes de densidade no lago evitam uma rápida mistura das camadas.

Muitos problemas analíticos começam com objetos que não são apropriados para um experimento em laboratório. O objeto pode ser um tecido humano, uma urna de 2.000 anos de idade, um lago cheio de água ou um trem carregado de minério. Para realizar uma análise química significativa, devemos obter uma amostra pequena e homogênea cuja composição seja representativa do objeto como um todo. **Amostragem** é o processo de seleção do material representativo para análise.

A Fig. 0-9 resume as etapas que vão de um objeto real para amostras individuais que podem ser analisadas. Um lote é o total do material (fígado, urna, lago etc.) do qual são retiradas amostras. Uma *amostra bruta* (também chamada de *amostra geral*) é retirada do lote para análise ou arquivamento (armazenamento para futura referência). A amostra bruta deverá ser representativa do todo, e a escolha da amostra bruta é crítica na produção de análises confiáveis. O Boxe 0-1 mostra uma estratégia para amostragem de um objeto heterogêneo, e o Cap. 28 discute a estatística do processo de amostragem.

Da amostra bruta representativa, é retida uma *amostra laboratorial* que deverá possuir a mesma composição da amostra bruta. Por exemplo, podemos obter uma amostra laboratorial por moagem total de uma amostra bruta transformando-a em um pó fino, perfeitamente homogeneizado, e guardado para teste em um frasco apropriado.

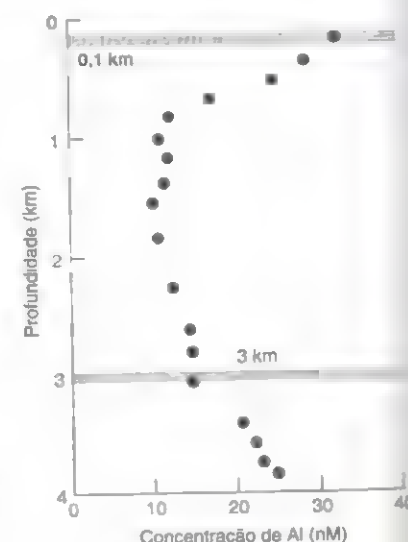


Fig. 0-8 Variação da concentração de alumínio na água do mar em função da profundidade no Oceano Atlântico, mostrada aqui para 36°18' de latitude norte e 72°21' de longitude oeste. A profundidade é expressa em quilômetros (km) e a concentração em nanomoles por litro (nM), a qual representa 10^{-9} moles por litro. Amostras coletadas a 0,1 e 3 km de profundidade diferem aproximadamente de um fator de 2 na concentração de alumínio. [De C. I. Measures and J. M. Edmond, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 544.]

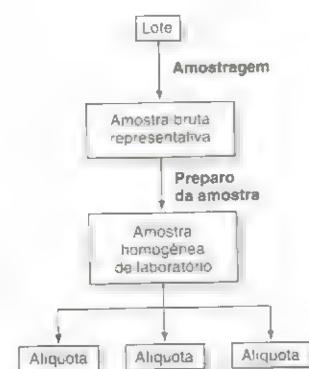


Fig. 0-9 *Amostragem* é o processo de selecionar uma amostra bruta representativa de um lote. *Preparo da amostra* é o processo que converte uma amostra bruta em uma amostra homogênea de laboratório. Preparo da amostra também se refere às etapas que eliminam as espécies interferentes ou que concentram o constituinte em análise.

Pequenas porções para teste (chamadas **alíquotas**) da amostra de laboratório são usadas para análises individuais. A *preparação da amostra* é a coleção de etapas necessárias para converter uma amostra bruta representativa em uma forma apropriada para análise química. No caso de uma barra de chocolate, consideramos que a barra era homogênea. A preparação da amostra consistiu na remoção da gordura e na dissolução dos constituintes desejados.

A razão para a remoção da gordura é que ela interfere com a cromatografia. **Interferências** ocorrem quando uma espécie* diferente do constituinte em análise aumenta ou diminui a resposta do método analítico e faz parecer que há mais ou menos constituinte do que de fato está presente. **Mascaramento** é a transformação de uma espécie interferente em uma forma que não seja detectada. Por exemplo, o Ca^{2+} na água de um lago pode ser medido com um reagente chamado EDTA. O Al^{3+} interfere com essa análise, porque ele também reage com o EDTA. Portanto, o Al^{3+} é mascarado tratando-se a amostra com excesso de F^- para formar AlF_6^{3-}, o qual não reage com o EDTA.

0-3 Etapas Gerais em uma Análise Química

O processo analítico sempre começa com uma questão que não é expressa em termos de análise química. A questão deve ser: "O chumbo da gasolina entra em nosso suprimento alimentar?" ou: "Essa água é segura para se beber?" ou: "O teste de emissão de gases de automóveis reduz a poluição do ar?" Um cientista traduz tais perguntas na necessidade de medidas particulares. Um químico analítico deverá então escolher ou desenvolver um procedimento para realizar essas medidas.

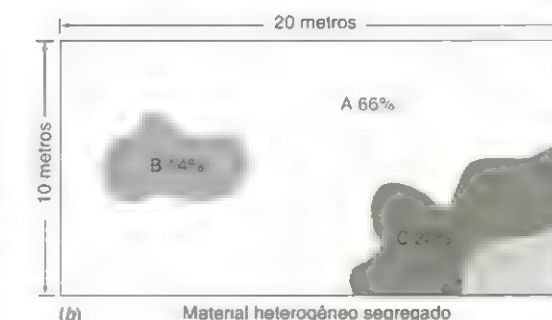
Quando a análise está completa, o analista deverá traduzir os resultados em termos que possam ser entendidos por outros — de preferência o público em geral. Um aspecto muito importante de qualquer resultado é a sua limita-

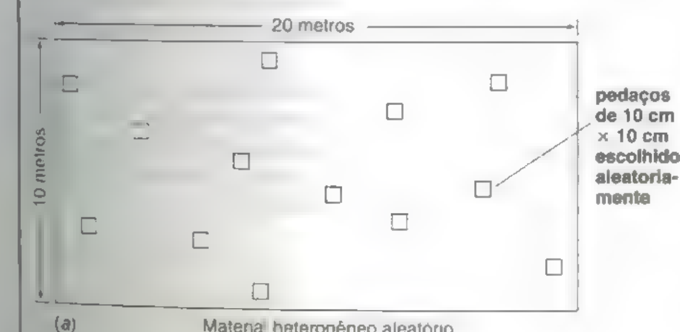
Boxe 0-1 Construindo uma Amostra Representativa

Para construir uma amostra representativa de um material heterogêneo, você deverá primeiro dividir visualmente o material em segmentos. Uma **amostra aleatória** é coletada tirando-se porções de um número desejado de segmentos escolhidos aleatoriamente. Se você quer medir o conteúdo de magnésio de um gramado em um campo de 10 metros × 20 metros no painel a, você deverá dividir o campo em 20.000 pequenos pedaços com 10 cm de lado. Após numerar cada pedaço, você deverá usar um programa de computador para escolher 100 números aleatoriamente, de 1 a 20.000. Então colha e combine a grama de cada um dos 100 pedaços para construir uma amostra bruta representativa para análise.

Para **materiais segregados** (nos quais regiões diferentes possuem composições diferentes), uma **amostra complexa** representativa deve ser construída. Por exemplo, o campo no painel b possui três tipos diferentes de grama segregadas nas regiões A, B e C. Você poderá desenhar um mapa do campo em um papel milimetrado e medir a área de cada região. Nesse caso, 66% da área ficarão na região A, 14% ficarão na região B e 20% ficarão na região C. Para construir uma amostra bruta representativa desse material segregado, pegue 66 pequenos pedaços da região A, 14 da região B e 20 da região C. Você poderá fazer isso retirando números aleatórios de 1 a 20.000 para selecionar pedaços até que você tenha o número desejado para cada região.

Eis aqui duas questões que você deverá ser capaz de responder: **(a)** Qual é a diferença entre um material aleatoriamente heterogêneo e um material segregado heterogêneo? **(b)** Como você amostrará cada tipo de material?





*Os químicos usam o termo **espécie** para referir-se a qualquer substância de interesse.



$$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ca(EDTA)^{2-}$$



$$Al^{3+} + EDTA^{4-} \rightarrow Al(EDTA)^{-}$$

Entretanto



$$AlF_6^{3-} + EDTA^{4-} \rightarrow \text{não reage}$$

ção. O que é a incerteza estatística nos resultados relatados? Se você tomar amostras de uma maneira diferente, poderá obter os mesmos resultados? Uma pequena quantidade (um *traço*) de constituinte encontrada em uma amostra realmente está lá ou é uma contaminação? Uma vez que todas as partes interessadas entendam os resultados e suas limitações, elas então podem tirar conclusões e alcançar decisões.

Podemos agora resumir as etapas gerais do processo analítico:

Formulando a questão

1. Traduzir questões gerais em questões específicas acessíveis para serem respondidas por meio de medidas químicas.

Selecionando procedimentos analíticos

2. Procurar na literatura química para encontrar procedimentos apropriados ou, se necessário, desenvolver procedimentos originais para fazer as medições necessárias.

Amostragem

3. Obter uma amostra bruta representativa do lote.

Preparação da amostra

4. Extrair da amostra bruta uma amostra laboratorial homogênea.
5. Converter a amostra laboratorial em uma forma apropriada para análise, a qual normalmente significa dissolver a amostra. Amostras com baixa concentração do constituinte em análise podem precisar ser concentradas antes de serem analisadas.
6. Remover ou mascarar as espécies que interferem com a análise química.

Análise

7. Medir a concentração do constituinte em análise em várias alíquotas. O objetivo das *medidas replicadas* (medidas repetidas) é avaliar a variabilidade (incerteza) na análise e se proteger contra um erro grosseiro na análise de uma simples alíquota. *A incerteza de uma medida é tão importante quanto a medida em si*, porque ela nos diz o quanto a medida é confiável. Se necessário, use diferentes métodos analíticos em amostras similares para ter certeza de que cada método não influencia o resultado. Você pode também querer elaborar e analisar várias amostras brutas diferentes para ver que variações surgem do seu procedimento de amostragem.

Relatório e interpretação

8. Proferir uma documentação clara, um relatório completo de seus resultados, realçando qualquer limitação especial que você relacione a ele. Seu relatório poderá ser escrito para ser lido apenas por um especialista (como seu professor), ou ele poderá ser escrito para um público geral (como sua mãe). Tenha certeza de que o seu relatório é apropriado para o público pretendido.

Extraindo Conclusões

9. Uma vez escrito o relatório, o analista poderá ou não se envolver no que é feito com a informação, como modificar o fornecimento de matéria-prima para uma fábrica ou criar novas leis para regular aditivos de alimentos. Quanto mais clara a redação de um relatório, menos probabilidade de ele ser mal interpretado por aqueles que o usam. O analista deverá ao menos ter a responsabilidade de garantir que as conclusões extraídas de seus dados sejam coerentes com os dados.

A maior parte deste livro trata da Etapa 7 — medir concentrações de substâncias em alíquotas homogêneas de uma amostra desconhecida. O objetivo de nossa discussão é de colocar a Etapa 7 no contexto. A análise é inexpressiva se a amostra não for coletada adequadamente, se medidas não forem tomadas para assegurar a confiabilidade do método analítico e se você não comunicar seus resultados clara e completamente. A análise química é apenas a porção média de um processo que se inicia com uma pergunta e termina com uma conclusão.

Termos para Compreensão*

alíquota	aquoso	heterogêneo	material segregado
amostra aleatória	constituinte	homogêneo	pasta
amostra complexa	curva de calibração	interferência	preparo da amostra
amostragem	decantar	líquido sobrenadante	solução-padrão
análise qualitativa	espécie	mascaramento	transferência quantitativa
análise quantitativa			

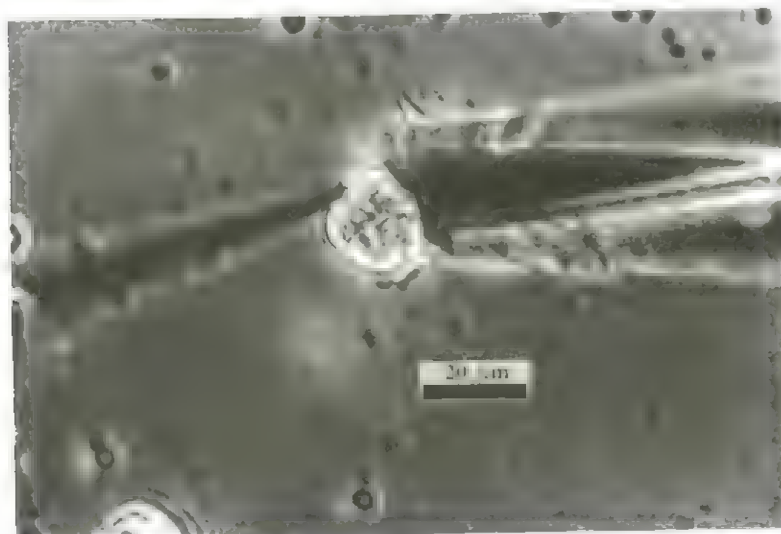
* Os termos são introduzidos nos capítulos em **negrito** e são também definidos no Glossário.

Notas e Referências

1. T. J. Wenzel, *J. Chem.* Ed. **1995**, *67*, 470A.

2. W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1978**, *61*, 1424. W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anall. Chem.* **1980**, *63*, 591

Medindo o Universo



Micrografia óptica (uma fotografia feita através de um microscópio) mostrando dois eletrodos adjacentes a uma célula adrenal. Os eletrodos são usados medir a quantidade de hormônio epinefrina liberada de uma célula quando ela é estimulada pela nicotina. A barra representa o comprimento de 20 micrômetros (20 × 10^{-6} metros), que é 1/50 de um milímetro. [Foto: Cortesia de R.M. Wightman, University of North Carolina.]

Todo fenômeno em ciência é descrito em termos de um pequeno conjunto de unidades que enumere quantidades como massa, comprimento, tempo, temperatura e carga elétrica. Para abranger o grande alcance de medições — desde o tamanho de um quark até a distância entre galáxias — usamos um conjunto de prefixos como *nano* (10^{-9}) e *mega* (10^{6}) para multiplicar as unidades básicas.

A micrografia mostra dois eletrodos de fibra de carbono perfurando uma célula isolada da glândula adrenal, que se localiza perto do seu rim. A atividade muscular provoca a secreção do hormônio epinefrina (também chamado de adrenalina) por essa célula, o qual estimula a liberação de açúcar nas células do músculo. A epinefrina também promove a utilização de gorduras, aumenta a pressão sangüínea, o ritmo cardíaco e a atividade mental. Estímulos com a nicotina (aquela substância desagradável do tabaco) causam a liberação de epinefrina pelas células em pequenos pacotes que podem ser medidos pela reação eletroquímica nos eletrodos. Literalmente contamos o número de elétrons que fluem entre os eletrodos para contar as moléculas de epinefrina liberadas pela célula.

A meta deste capítulo é entender o uso de grandes e pequenas unidades para descrever tais eventos. Você terá mais segurança para descrever o diâmetro de uma célula como 18 micrômetros (18 × 10^{-6} metros) e o número de moléculas de epinefrina em um simples pacote como 65 attomoles (65 × 10^{-18} moles, ou 39 milhões de moléculas), produzindo uma corrente elétrica de 50 picoampères (50 × 10^{-12} ampères).

CAPÍTULO 1

Medidas

Após a visão geral do processo analítico no Cap. 0, estamos prontos para discutir os tópicos necessários para levá-lo a começar no laboratório. Estes tópicos incluem unidades de medida, expressão de concentrações químicas, preparação de soluções de reagentes e a estequiometria de reações químicas.

1-1 Unidades SI

O **sistema SI** de medidas tem seu nome derivado do francês *Système International d'Unités*. As unidades fundamentais (unidades-base), das quais todas as outras se derivam, são definidas na Tabela 1-1. Padrões de comprimento, massa e tempo são o *metro* (m), o *quilograma* (kg) e o *segundo* (s), respectivamente. A temperatura é medida em *kelvins* (K); a quantidade de substância, em *moles* (mol), e a corrente elétrica, em *ampère* (A).

A Tabela 1-2 lista outras quantidades que são definidas a partir de quantidades fundamentais, como por exemplo a força, que se mede em *newtons* (N); a pressão, em *pascal* (Pa)*, e a energia, em *joules* (J). Cada uma delas pode ser expressa em termos das unidades fundamentais de comprimento, tempo e massa.

Tabela 1-1 Unidades fundamentais SI

Quantidade	Unidade (Símbolo)	Definição
Comprimento	metro (m)	Um metro é a distância percorrida pela luz no vácuo durante 1/299.792.458 do segundo.
Massa	quilograma (kg)	Um quilograma é a massa do protótipo quilograma guardado em Sèvres, França.
Tempo	segundo (s)	Um segundo é a duração de 9.192.631.770 períodos da radiação correspondente a uma certa transição atômica do ^{133}Cs.
Corrente elétrica	ampère (A)	Um ampère de corrente produz uma força de 2 × 10^{-7} newtons por metro de comprimento quando mantida em dois eletrodos retos, paralelos, de comprimento infinito e seção de cruzamento desprezível, separados por um metro em um vácuo.
Temperatura[1]	kelvin (K)	A temperatura é definida de modo que o ponto triplo da água (no qual água sólida, líquida e gasosa estão em equilíbrio) seja 273,16 K, e temperatura do zero absoluto seja 0 K.
Intensidade luminosa	candela (cd)	Candela é uma medida da intensidade de luminosidade visível ao olho humano.
Quantidade de substância	mol (mol)	Um mol é o número de partículas igual ao número de átomos em exatamente 0,012 kg de ^{12}C (aproximadamente 6,0221367 × 10^{23}).
Ângulo plano	radiano (rad)	Um círculo possui 2π radianos.
Ângulo sólido	esterradiano (sr)	Uma esfera possui 4π esterradianos.

*Pressão é força por unidade de área:

1 pascal (Pa) = 1 N/m^2

A pressão da atmosfera é aproximadamente 100.000 Pa.

Tabela 1-2 Unidades derivadas do sistema SI com nomes especiais

Quantidade	Unidade	Símbolo	Expressão em termos de outras unidades	Expressão em termos de unidades básicas SI
Freqüência	hertz	Hz		1/s
Força	newton	N		m·kg/s²
Pressão	pascal	Pa	N/m²	kg/(m·s²)
Energia, trabalho, quantidade de calor	joule	J	N·m	m²·kg/s²
Força, fluxo radiante	watt	W	J/s	m²·kg/s³
Quantidade de eletricidade, carga elétrica	coulomb	C		s·A
Potencial elétrico, diferença de potencial, força eletromotriz	volt	V	W/A	m²·kg/(s³·A)
Capacitância elétrica	farad	F	C/V	s⁴·A²/(m²·kg)
Resistência elétrica	ohm	Ω	V/A	m²·kg/(s³·A²)

Usando Prefixos como Multiplicadores

Preferencialmente ao uso da notação exponencial, sempre usamos os prefixos da Tabela 1-3 para expressar grandes ou pequenas quantidades. Como um exemplo, considere a pressão do ozônio (O_3) na atmosfera superior (Fig. 1-1). O ozônio é importante porque absorve a radiação ultravioleta do sol que prejudica vários organismos e causa câncer de pele. A cada primavera, uma grande quantidade de ozônio desaparece da estratosfera antártica, criando desse modo o que é chamado de "buraco" de ozônio. (A química por trás deste processo está discutida no Capítulo 19.)

Em uma altitude de $1{,}7 \times 10^4$ metros acima da superfície da Terra, a pressão do ozônio sobre a Antártica atinge um pico de 0,019 Pa. Vamos expressar esses dois números com os prefixos da Tabela 1-3. Usamos habitualmente os prefixos para toda terceira potência de dez (10^{-9}, 10^{-6}, 10^{-3}, 10^3, 10^6, 10^9 etc.). O número $1{,}7 \times 10^4$ m é maior que 10^3 m e menor que 10^6 m, então usamos um múltiplo de 10^3 m (= quilômetros, km):

$$1{,}7 \times 10^4\ \cancel{\text{m}} \times \frac{1\ \text{km}}{10^3\ \cancel{\text{m}}} = 1{,}7 \times 10^1\ \text{km} = 17\ \text{km}$$

O número 0,019 Pa é maior que 10^{-3} Pa e menor que 10^0 Pa, então usamos um múltiplo de 10^{-3} Pa (= milipascal, mPa):

$$0{,}019\ \cancel{\text{Pa}} \times \frac{1\ \text{mPa}}{10^{-3}\ \cancel{\text{Pa}}} = 1{,}9 \times 10^1\ \text{mPa} = 19\ \text{mPa}$$

A Fig. 1-1 é legendada com km no eixo dos *y* e mPa no eixo dos *x*. O eixo dos *y* de qualquer gráfico é chamado de **ordenada**, e o eixo dos *x* é chamado de **abscissa**.

Tabela 1-3 Prefixos

Prefixo	Símbolo	Fator
iota	Y	10^{24}
zeta	Z	10^{21}
exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
mega	M	10^{6}
quilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
deca	da	10^{1}
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}
yocto	y	10^{-24}

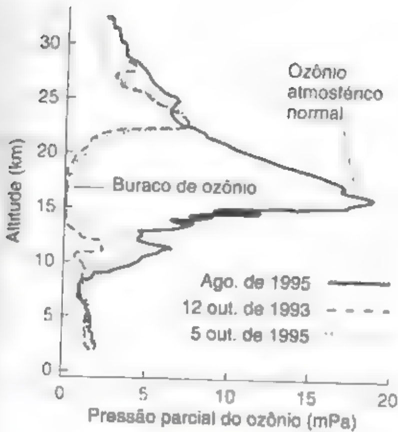


Fig. 1-1 Um "buraco" de ozônio forma-se a cada ano na atmosfera sobre o Pólo Sul no início da primavera em outubro. O gráfico compara a pressão do ozônio em agosto, quando não há buraco, com a pressão em outubro, quando o buraco é profundo. Uma perda menos grave de ozônio é observada no Pólo Norte. [Dados da National Oceanic and Atmospheric Administration.]

É uma boa idéia escrever as unidades ao lado de cada número em um cálculo para cancelar unidades idênticas no numerador e denominador. Essa prática garante que você conheça as unidades para a sua resposta. Se você pretende calcular a pressão e sua resposta mostrar-se com outra unidade que não pascal (ou alguma outra unidade de pressão), então você sabe que cometeu um erro.

Conversão entre Unidades

Embora o SI seja o sistema de medida internacionalmente aceito em ciência, outras unidades são encontradas. Fatores de conversão úteis são encontrados na Tabela 1-4. Por exemplo, unidades que não são SI para energia são a *caloria* (cal) e a *Caloria* (com C maiúsculo, significando 1.000 calorias, ou 1 kcal). A Tabela 1-4 estabelece que 1 cal é exatamente 4,184 J (joules).

Nosso *metabolismo basal* requer aproximadamente 46 Calorias por hora (h) por 100 libras (lb) de peso corpóreo para manter as funções básicas necessárias para a vida, independentemente da realização de qualquer tipo de exercício. Uma pessoa que caminha a 2 milhas por hora em um passo regular requer aproximadamente 45 Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea além do metabolismo basal. A mesma pessoa nadando a 2 milhas por hora consome 360 Calorias por hora por 100 libras.

EXEMPLO Conversão de Unidade

Expresse a taxa de energia usada por uma pessoa caminhando a duas milhas por hora (46 + 45 = 91 Calorias por hora por 100 libras de peso corpóreo) em quilojoules por hora por quilograma de peso corpóreo.

SOLUÇÃO Vamos converter cada unidade separadamente. Primeiramente observe que 91 Calorias equivalem a

Tabela1-4 Fatores de conversão

Quantidade	Unidade	Símbolo	Equivalente a SI.[a]
Volume	litro	L	*10^{-3} m³
	mililitro	mL	*10^{-6} m³
Comprimento	angstrom	Å	*10^{-10} m
	polegada	in.	*0,0254 m
Massa	libra	lb	*0,45359237 kg
Força	dina	dyn	*10^{-5} N
Pressão	atmosfera	atm	*101325 N/m²
	bar	bar	*10^5 N/m²
	torr	1 mm Hg	133,322 N/m²
	libra/in.²	psi	6.894,76 N/m²
Energia	erg	erg	*10^{-7} J
	elétron volt	eV	$1{,}60217733 \times 10^{-19}$ J
	caloria, termoquímica	cal	*4,184 J
	Caloria (com C maiúsculo)	Cal	1.000 cal = 4,184kJ
	Unidade térmica britânica	Btu	1.055,06 J
Potência	cavalo-vapor		745,700 W
Temperatura	centígrado (= celsius)	°C	*K − 273,15
	fahrenheit	°F	*1,8(K − 273,15) + 32

a. Um asterisco (*) indica que a conversão é exata (por definição).

91 kcal. A Tabela 1-4 estabelece que 1 cal = 4,184 J, ou seja, 1 kcal = 4,184 kJ, então

$$91\ \cancel{\text{kcal}} \times 4{,}184\ \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{kcal}}} = 381\ \text{kJ}$$

A Tabela 1-4 também mostra que 1 lb corresponde a 0,4536 kg; então 100 lb = 45,36 kg. A taxa de consumo de energia é conseqüentemente

$$\frac{91\ \text{kcal/h}}{100\ \text{lb}} = \frac{381\ \text{kJ/h}}{45{,}36\ \text{kg}} = 8{,}4\ \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Podemos escrever isso como um longo cálculo:

$$\text{taxa} = \frac{91\ \cancel{\text{kcal}}/\text{h}}{100\ \cancel{\text{lb}}} \times 4{,}184\ \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{kcal}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{lb}}}{0{,}4536\ \text{kg}} = 8{,}4\ \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

1-2 Concentrações Químicas

Uma *solução* é uma mistura *homogênea* de duas ou mais substâncias. A espécie em menor quantidade em uma solução é chamada de **soluto**, e a espécie em maior quantidade é chamada de **solvente**. Neste livro, a maioria das discussões refere-se a soluções aquosas, em que o solvente é a água. **Concentração** refere-se à quantidade de soluto contida em um dado volume ou massa.

Molaridade e Molalidade

O **mol** é o *número de Avogadro* de átomos ou moléculas. **Molaridade** (M) é o número de moles de uma substância por litro de solução. Um **litro** (L) é o volume de um cubo com 10 cm de aresta. Como 10 cm = 0,1 m, 1 L = $(0{,}1\ \text{m})^3 = 10^{-3}\ \text{m}^3$. Concentrações de substâncias químicas, indicadas pelo encerramento de uma fórmula química em uma prateleira, são normalmente expressas em número de moles por litro. Assim "$[H^+]$" significa "a concentração de H^+".

O **peso atômico** de um elemento é a massa contida em um número de Avogadro de átomos. O **peso molecular** (PM) de um composto é a soma dos pesos atômicos dos átomos da molécula. É o número de massa que contém o número de Avogadro de moléculas.

EXEMPLO Molaridade de Sais no Mar

a) A água do mar contém 2,7 g de sal (cloreto de sódio, NaCl) por 100 mL (= 100×10^{-3} L). Qual a molaridade do NaCl no oceano?

b) O oceano possui $MgCl_2$ a uma concentração de 0,054 M. Quantos gramas de $MgCl_2$ estão presentes em 25 mL de água do mar?

SOLUÇÃO (a) O peso molecular do NaCl é 22,99 g (Na) + 35,45 g (Cl) = 58,44 g/mol. O número de moles de sal em 2,7 g é (2,7 g)/(58,44 g/mol) = 0,046 moles, então a molaridade é

$$\text{molaridade da NaCl} = \frac{\text{mol NaCl}}{\text{L de água do mar}} = \frac{0{,}046\ \text{mol}}{100 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}46\ \text{M}$$

(b) O peso molecular do $MgCl_2$ é 24,30 g (Mg) + 2 × 35,45 g (Cl) = 95,20 g/mol, então a massa em 25 mL é

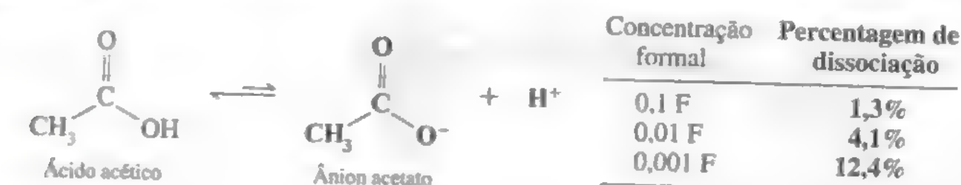
$$\text{gramas de } MgCl_2 = 0{,}054\ \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}} \times 95{,}20\ \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}} \times 25 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{L}} = 0{,}13\ \text{g}$$

Um **eletrólito** é uma substância que se dissocia em íons em solução. Em geral, os eletrólitos estão mais dissociados em íons em água que em outros solventes. Referimo-nos a um composto que é muito dissociado em íons como um *eletrólito forte*. O que é muito pouco dissociado é chamado de um *eletrólito fraco*.

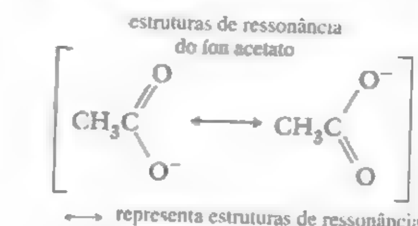
O cloreto de magnésio é um exemplo de um eletrólito forte. Em uma solução 0,44 M de $MgCl_2$, 70% do magnésio estão na forma de Mg^{2+} livre e 30% estão na forma de $MgCl^+$.[1] A concentração de moléculas de $MgCl_2$ é próxima de 0. Às vezes a molaridade de um eletrólito forte é chamada de **concentração formal** (F), para enfatizar que a substância é realmente convertida em outras espécies em solução. Quando dizemos que a "concentração" de $MgCl_2$ é 0,054 M na água do mar, estamos nos referindo na verdade à sua concentração formal (0,054 F). O "peso molecular" de um eletrólito forte é chamado de **peso fórmula*** (PF), porque ele é a soma dos pesos atômicos dos átomos na fórmula, mesmo que haja muito poucas moléculas com essa fórmula.

*Usaremos **peso molecular** (PM) para designar a massa de compostos iônicos a fim de evitar confusão no uso da abreviatura de **peso fórmula** (PF) com a abreviatura de **ponto de fusão**. (*N.T.*)

Para um *eletrólito fraco* como o ácido acético, CH_3CO_2H, algumas porções das moléculas estão divididas em íons em solução:

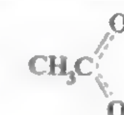


Concentração formal	Percentagem de dissociação
0,1 F	1,3%
0,01 F	4,1%
0,001 F	12,4%



⟷ representa estruturas de ressonância

Para enfatizar que a carga está deslocalizada entre os dois oxigênios, podemos também escrever



Molalidade (*m*) é a designação da concentração que expressa o número de moles de substância por quilograma de solvente (e não de solução total). Ao contrário da molaridade, a molalidade é independente da temperatura. A molaridade varia com a temperatura porque o volume da solução normalmente aumenta quando ela é aquecida.

Composição Percentual

A porcentagem de um componente (soluto) em uma mistura ou solução é usualmente expressa como **percentual peso/peso** (%pp):

$$\text{porcentagem em massa} = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa total da solução ou mistura}} \times 100 \qquad (1\text{-}1)$$

O álcool comum (etanol, CH_3CH_2OH) é 95 %pp; essa expressão significa 95 g de etanol por 100 g de solução total. O restante é água. Outra composição percentual comum é a porcentagem volume/volume (%vv):

$$\text{porcentagem em volume} = \frac{\text{volume de soluto}}{\text{volume da solução total}} \times 100 \qquad (1\text{-}2)$$

Embora as unidades de massa ou volume devam sempre ser expressas para evitar ambigüidade, sugere-se o uso da massa quando não há unidades.

EXEMPLO Convertendo a Percentagem em Peso em Molaridade e Molalidade

Encontre a molaridade e a molalidade de uma solução de HCl a 37,0 %pp. A **densidade** de uma substância é a massa por unidade de volume. A tabela no início deste livro nos diz que a densidade do reagente é 1,19 g/mL.

SOLUÇÃO Para a *molaridade*, precisamos encontrar o número de moles de HCl por litro de solução. A massa de um litro de solução é (1,19 g/~~mL~~) (1.000 ~~mL~~) = 1,190 g. A massa de HCl em 1 L é então:

$$\text{massa de HCl por litro} = 1{,}190\ \frac{\cancel{\text{g solução}}}{\text{L}} \times \underbrace{0{,}370\ \frac{\text{g HCl}}{\cancel{\text{g solução}}}}_{\text{Isso é o que 37\% pp significa}} = 440\ \text{g HCl/L}$$

O peso molecular do HCl é 36,46 g/mol, e assim a molaridade é

$$\text{molaridade} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{L de solução}} = \frac{440\ \cancel{\text{g HCl}}/\text{L}}{36{,}46\ \cancel{\text{g HCl}}/\text{mol}} = 12{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12{,}1\ \text{M}$$

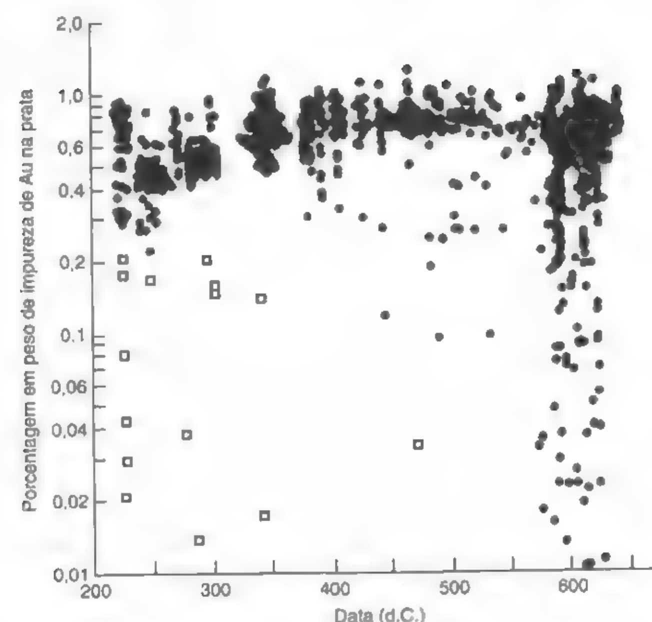


Fig. 1-2 Porcentagem em peso da impureza de ouro em moedas de prata da Pérsia (dinastia Sasanian). Os quadrados são de forjas modernas. Note que a escala da ordenada é logarítmica. [De A.A. Gordus and J. P. Gordus, Archaeological Chemistry, *Adv. Chem. No. 138*. American Chemical Society, Washington, DC, 1974, pp. 124-147.]

Para a *molalidade*, precisamos encontrar o número de moles de HCl por quilograma de solvente (no caso, a água). A solução é 37,0 %pp em HCl; sabemos, assim, que 100,0 g de solução contêm 37,0 g de HCl (= 1,015 mol), e que 100,0 − 37,0 = 63,0 g de água (= 0,0630 kg). A molalidade é então

$$\text{molalidade} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{kg de solvente}} = \frac{1{,}015 \text{ mol HCl}}{0{,}0630 \text{ kg } H_2O} = 16{,}1\ m$$

A Fig. 1-2 ilustra a medição da porcentagem em peso na aplicação da química analítica em arqueologia. O ouro e a prata são encontrados juntos na natureza. Os pontos na Fig. 1-2 mostram a porcentagem em peso de ouro em mais de 1.300 moedas de prata cunhadas durante um período de 500 anos. Antes do ano 500 d.C., era raro que o teor de ouro fosse abaixo de 0,3 %pp. Por volta do ano 600 d.C., foram desenvolvidas técnicas para remover mais o ouro da prata, e assim algumas moedas possuem menos que 0,02 %pp de ouro. Os quadrados na Fig. 1-2 representam técnicas de forja moderna feitas de prata cujo teor de ouro é sempre menor que o prevalecente nos anos de 200 a 500 d.C. A análise química torna fácil detectar as forjas.

Partes por Milhão e Partes por Bilhão

Algumas vezes a composição é expressa como **partes por milhão** (ppm) ou **partes por bilhão** (ppb), que significam gramas de substância por milhão ou bilhão de gramas de solução ou mistura total. Como a densidade de soluções aquosas diluídas é próxima de 1,00 g/mL, *freqüentemente igualamos 1 g de água com 1 mL de água*, embora essa equivalência constitua apenas uma aproximação. Portanto, 1 ppm corresponde a 1 μg/mL (= 1 mg/L) e 1 ppb é 1 ng/mL (= 1 μg/L). Quando em referência a gases, partes por milhão normalmente são expressas em unidades de volume, em vez de unidades de massa. Oito ppm de monóxido de carbono no ar, por exemplo, provavelmente significam 8 μL de CO por litro de ar. Convém, entretanto, indicar sempre as unidades para evitar confusões.

EXEMPLO Conversão de Partes por Bilhão em Molaridade

Alcanos normais são hidrocarbonetos com a fórmula C_nH_{2n+2}. As plantas seletivamente sintetizam alcanos com um número ímpar de átomos de carbono. A Fig. 1-3 mostra as concentrações de alcanos na água da chuva em Hannover, Alemanha. No verão, predominam na água da chuva alcanos com número ímpar de átomos de carbono. Esta descoberta significa que os alcanos transportados pelo ar no verão são derivados principalmente das plantas. No inverno, as concentrações são baixas e não há predominância de alcanos de número ímpar de átomos de carbono, observação que mostra que os alcanos no inverno não são principalmente oriundos de plantas e sim provavelmente derivados de fontes produzidas pelo homem. A concentração de $C_{29}H_{60}$ na água da chuva no verão é de 34 ppb. Encontre a molaridade de $C_{29}H_{60}$ e expresse a resposta com um prefixo da Tabela 1-3.

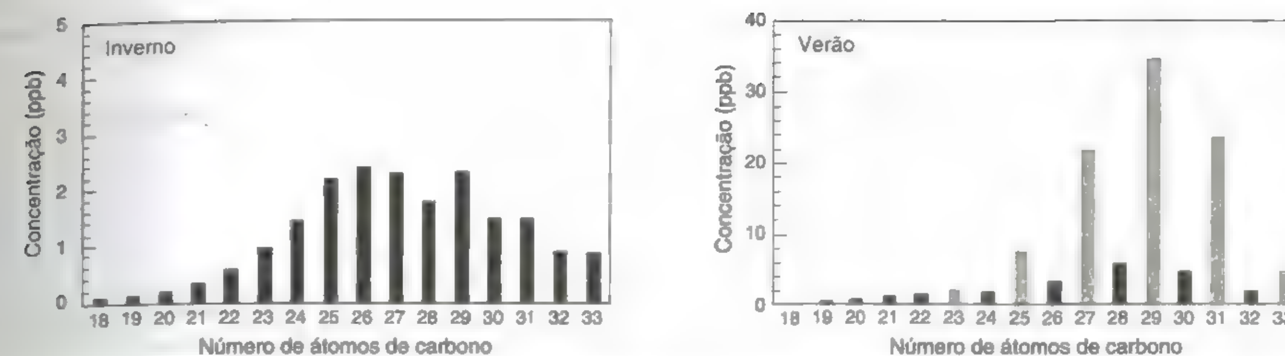


Fig. 1-3 Concentração de alcanos (hidrocarbonetos de cadeia linear com fórmula C_nH_{2n+2}) presentes na água de chuva de Hannover, Alemanha, no inverno (à esquerda) e no verão (à direita), em 1989, medida em partes por bilhão (= μg de hidrocarboneto/L de água de chuva). [K. Levsen, S. Behnert, and H. D. Winkeler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 665.]

SOLUÇÃO A concentração de 34 ppb refere-se a 34 ng de $C_{29}H_{60}$ por cada grama de chuva, que equivale a 34 ng/mL. Multiplicando nanogramas e mililitros por 1.000 resulta 34 mg de $C_{29}H_{60}$ por litro de chuva. Como o peso molecular de $C_{29}H_{60}$ é 408,8 g/mol, a molaridade é

$$\text{molaridade de } C_{29}H_{60} \text{ na água de chuva} = \frac{34 \times 10^{-6}\ \text{g/L}}{408{,}8\ \text{g/mol}} = 8{,}3 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

$$= 83 \times 10^{-9}\ \text{M} = 83\ \text{nM}$$

1-3 Preparo de Soluções

Para preparar uma solução aquosa com uma molaridade desejada de um sólido ou líquido puro, pesamos uma massa exata do reagente e a dissolvemos no volume desejado em um balão volumétrico (Fig. 1-4). O procedimento de mistura é descrito no exemplo a seguir.

EXEMPLO Preparo de Soluções com Molaridade e Molalidade Desejadas

Sulfato cúprico é freqüentemente encontrado sob a forma pentaidratada, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, o que significa a existência de 5 moles de H_2O para cada mol de $CuSO_4$ em sua forma cristalina. O peso molecular do $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (= $CuSO_9H_{10}$) é 249,69 g/mol. (O sulfato cúprico sem água de cristalização é dito ser **anidro** e possui a fórmula $CuSO_4$.) Quantos



Fig. 1-4 Um *balão volumétrico* contém um volume específico quando o nível do líquido é ajustado ao meio da marca no gargalo do frasco. O uso deste balão está descrito no próximo capítulo.

gramas de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ devem ser dissolvidos em um balão volumétrico de 500 mL para o preparo de uma solução que contém 8,00 mM de Cu^{2+}?

SOLUÇÃO Uma solução 8,00 mM contém $8{,}00 \times 10^{-3}$ mol/L. Como 500 mL são 0,500 L, precisamos de

$$8{,}00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\cancel{L}} \times 0{,}500\,\cancel{L} = 4{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

A massa correta desse reagente é $(4{,}00 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}}) \times \left(249{,}69 \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}}\right) = 0{,}999$ g.

Usando um balão volumétrico: O procedimento é pesar 0,999 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sólido em um balão volumétrico de 500 mL, adicionar cerca de 400 mL de água destilada e agitar até a total dissolução do reagente. Diluir então com água destilada até a aferição de 500 mL e homogeneizar a solução por inversão por 20 vezes.

Diluição

$$(2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}) \times \left(249{,}69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 0{,}999\ \text{g}.$$

Soluções diluídas podem ser preparadas a partir de soluções concentradas. Um volume ou massa desejados de uma solução concentrada é transferido para um recipiente limpo e diluído para um volume ou massa final pretendidos. (Normalmente procedemos com volumes.) Uma vez que o número de moles de reagente em V litros contendo M moles por litro de reagente é o produto $M \cdot V = (\text{mol}/\cancel{L}) \cdot \cancel{L}$, podemos igualar o número de moles nas soluções concentrada (conc.) e diluída (dil.):

Fórmula de diluição: $$\underbrace{M_{conc} \cdot V_{conc}}_{\text{N.º de moles contidos na solução concentrada}} = \underbrace{M_{dil} \cdot V_{dil}}_{\text{N.º de moles contidos na solução diluída}} \quad (1\text{-}3)$$

EXEMPLO *Preparo de uma Solução de HCl 0,1 M*

A molaridade do HCl "concentrado" adquirido para uso em laboratório é 12,1 M. Quantos mililitros desse reagente devem ser diluídos para preparar 1,00 L de HCl 0,100 M?

SOLUÇÃO A fórmula de diluição resolve este problema diretamente:

$$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$
$$(12{,}1\ \text{M}) \cdot (x\ \text{mL}) = (0{,}100\ \text{M}) \cdot (1.000\ \text{mL}) \Rightarrow x = 8{,}26\ \text{mL}$$

Para preparar HCl 0,100 M, devemos diluir 8,26 mL de HCl concentrado a 1,00 L. A tabela no início do livro nos fornece o volume dos reagentes mais comuns requeridos para preparar soluções 1 M.

EXEMPLO Cálculo mais Complicado de Diluição

Uma solução de amônia em água é chamada de "hidróxido de amônio" devido ao equilíbrio


$$\underset{\text{Amônia}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Amônio}}{NH_4^+} + \underset{\text{Hidróxido}}{OH^-} \quad (1\text{-}4)$$

A densidade de uma solução concentrada de hidróxido de amônio, a qual contém 28,0 %pp de NH_3, é 0,899 g/mL. Que volume desse reagente deverá ser diluído para preparar 500 mL de uma solução 0,250 M de NH_3?

SOLUÇÃO Para usar a Equação 1-3, devemos conhecer a molaridade do reagente concentrado. Como a solução contém 0,899 g de solução por mililitro e 0,280 g de NH_3 por grama de solução (28,0 %pp), podemos escrever

$$\text{Molaridade de } NH_3 = \frac{899 \frac{\cancel{\text{g solução}}}{L} \times 0{,}280 \frac{\cancel{\text{g } NH_3}}{\cancel{\text{g solução}}}}{17{,}03 \frac{\cancel{\text{g } NH_3}}{\text{mol } NH_3}} = 14{,}8\ \text{M}$$

Agora podemos encontrar o volume da solução 14,8 M de NH_3 necessário para preparar 500 mL da solução 0,250 M de NH_3:

$$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$
$$14{,}8 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_{conc} = 0{,}250 \frac{\text{mol}}{\cancel{L}} \times 0{,}500\ \cancel{L}$$
$$\Rightarrow V_{conc} = 8{,}45 \times 10^{-3}\ \text{L} = 8{,}45\ \text{mL}$$

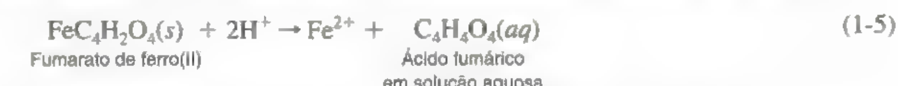
O procedimento correto é pegar 8,45 mL do reagente concentrado em um balão volumétrico de 500 mL, adicionar cerca de 400 mL de água e agitar. Então diluir com água destilada até a aferição de 500 mL e misturar por inversão por 20 vezes.

1-4 Soluções e Estequiometria*

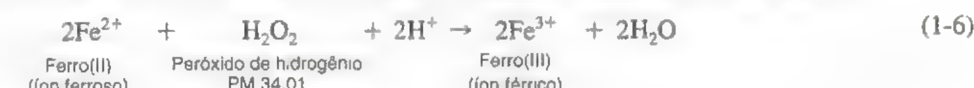
Vamos produzir juntos conceitos das seções precedentes no contexto de uma análise química. O ferro de um tablete de dieta suplementar pode ser medido dissolvendo-o e então convertendo o ferro no sólido Fe_2O_3. Da massa do Fe_2O_3, podemos calcular a massa de ferro no tablete original. A análise química baseada na pesagem de um produto final é chamada *análise gravimétrica*.

Aqui estão as etapas no procedimento:

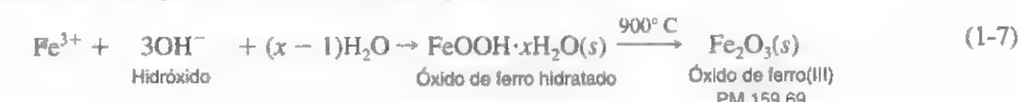
Etapa 1. Tabletes contendo fumarato** de ferro(II) ($FeC_4H_2O_4$) e um aglutinante inerte são misturados com 150 mL de HCl 0,100 M de HCl para dissolver o Fe^{2+}. A solução é filtrada para remover o aglutinante insolúvel.


$$\underset{\text{Fumarato de ferro(II)}}{FeC_4H_2O_4(s)} + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + \underset{\text{Ácido fumárico em solução aquosa}}{C_4H_4O_4(aq)} \quad (1\text{-}5)$$

Etapa 2. O ferro (II) no líquido claro é oxidado a ferro(III) com excesso de peróxido de hidrogênio.


$$\underset{\substack{\text{Ferro(II)}\\ \text{(íon ferroso)}}}{2Fe^{2+}} + \underset{\substack{\text{Peróxido de hidrogênio}\\ \text{PM 34,01}}}{H_2O_2} + 2H^+ \rightarrow \underset{\substack{\text{Ferro(III)}\\ \text{(íon férrico)}}}{2Fe^{3+}} + 2H_2O \quad (1\text{-}6)$$

Etapa 3. É adicionado hidróxido de amônio para precipitar óxido férrico hidratado, o qual é um gel. O gel é filtrado e aquecido em um forno para convertê-lo no sólido puro Fe_2O_3.


$$Fe^{3+} + \underset{\text{Hidróxido}}{3OH^-} + (x-1)H_2O \rightarrow \underset{\text{Óxido de ferro hidratado}}{FeOOH \cdot xH_2O(s)} \xrightarrow{900°\,C} \underset{\substack{\text{Óxido de ferro(III)}\\ \text{PM 159,69}}}{Fe_2O_3(s)} \quad (1\text{-}7)$$

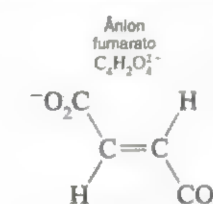
Vamos agora trabalhar direto alguns cálculos práticos de laboratório para essa análise.

EXEMPLO Quantos Tabletes Devemos Analisar?

Em uma análise gravimétrica, precisamos obter produto suficiente para realizar uma pesagem exata. Cada tablete de um suplemento dietético provê ~ 15 mg de ferro. Quantos tabletes devem ser analisados para prover como produto no mínimo 0,250 g de Fe_2O_3?

**Estequiometria* é o cálculo de substâncias envolvidas em uma reação química. É palavra derivada do grego *stoicheion* (componentes mais simples) e *metiri* (medir).

**Fumarato de ferro(II), (Fe^{2+})($C_4H_2O_4^{2-}$), se dissolve no ácido do estômago e o Fe^{2+} solúvel liberado é prontamente absorvido no intestino.



SOLUÇÃO Podemos responder a essa pergunta se conhecermos quantos gramas de ferro estão contidos em 0,250 g de Fe_2O_3. O peso fórmula do Fe_2O_3 é 159,69, então 0,250 g é igual a

$$\text{mol } Fe_2O_3 = \frac{0{,}250\ \cancel{g}}{159{,}69\ \cancel{g}/\text{mol}} = 1{,}57 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Cada mol de Fe_2O_3 possui 2 moles de Fe, então 0,250 g de Fe_2O_3 contém

$$1{,}57 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3}} = 3{,}14 \times 10^{-3}\ \text{mol Fe}$$

A massa* de Fe é

$$3{,}14 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol Fe}} \times \frac{55{,}845\ \text{g Fe}}{\cancel{\text{mol Fe}}} = 0{,}175\ \text{g Fe}$$

Se cada tablete contém 15 mg de Fe, o número requerido de tabletes é

$$\text{Número de tabletes} = \frac{0{,}175\ \cancel{\text{g Fe}}}{0{,}015\ \cancel{\text{g Fe}}/\text{tablete}} = 11{,}7\ \text{tabletes} \Rightarrow \text{use 12 tabletes}$$

EXEMPLO Quanto de H_2O_2 é necessário?

Que massa de uma solução de H_2O_2 a 3,00 $\%_{pp}$ é necessária para fornecer um excesso de reagente de 50% para a Reação 1-6?

SOLUÇÃO Doze tabletes fornecem 12 $\cancel{\text{tabletes}}$ × (15 mg/$\cancel{\text{tablete}}$) = 180 mg de Fe^{2+}, ou (0,180 $\cancel{\text{g } Fe^{2+}}$)/(55,845 $\cancel{\text{g } Fe^{2+}}$/mol Fe^{2+}) = 3,22 × 10^{-3} mol Fe^{2-}.

A Reação 1-6 requer 1 mol de H_2O_2 para cada 2 moles de Fe^{2+}. Portanto, 3,22 × 10^{-3} mol Fe^{2+} requer $(3{,}22 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol } Fe^{2+}})\left(\frac{1\ \text{mol } H_2O_2}{2\ \cancel{\text{mol } Fe^{2+}}}\right) = 1{,}61 \times 10^{-3}$ mol H_2O_2. Um excesso de 50% significa que queremos usar 1,50 vezes a quantidade estequiométrica: (1,50) (1,61 × 10^{-3} mol H_2O_2) = 2,42 × 10^{-3} mol H_2O_2. O peso molecular do H_2O_2 é 34,01 g/mol, então a massa requerida de H_2O_2 puro é (2,42 × 10^{-3} $\cancel{\text{mol}}$) (34,01 g/$\cancel{\text{mol}}$) = 0,0822 g. Mas o peróxido de hidrogênio está disponível como uma solução a 3,00 %pp, então a massa requerida da solução é

$$\text{Massa de solução de } H_2O_2 = \frac{0{,}0822\ \cancel{\text{g } H_2O_2}}{0{,}0300\ \cancel{\text{g } H_2O_2}/\text{g solução}} = 2{,}74\ \text{g solução}$$

EXEMPLO Quanto de Amônia Precisamos?

Um mol de NH_3 produz 1 mol de OH^- na Reação 1-4. Quando levamos as Reações 1-5, 1-6 e 1-7 em conta, precisamos de 0,0150 mol de NH_3 para produzir quantidade suficiente de OH^- para a Reação 1-7. Que volume de uma solução 6,00 M de NH_3 é necessário para produzir um excesso de 100% de OH^-?

SOLUÇÃO Um excesso de 100% significa que precisamos usar duas vezes a quantidade estequiométrica: 2(0,0150 mol) = 0,0300 mol de NH_3.

$$\text{Volume de solução de } NH_3 = \frac{0{,}0300\ \cancel{\text{mol } NH_3}}{6{,}00\ \cancel{\text{mol } NH_3}/\text{L}} = 5{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L} = 5{,}00\ \text{mL}$$

EXEMPLO O Final do Problema: O Cálculo Gravimétrico

A massa final de Fe_2O_3 isolado no final do experimento foi de 0,277 g. Qual é a média de ferro por tablete dietético?

SOLUÇÃO O número de moles de Fe_2O_3 isolado é (0,277 $\cancel{g}$)/(159,69 $\cancel{g}$/mol) = 1,73 × 10^{-3} mol. Existem 2 moles de Fe por unidade de fórmula, então o número de moles de Fe no produto é

$$(1{,}73 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3})\left(\frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3}}\right) = 3{,}47 \times 10^{-3}\ \text{mol Fe}$$

*Encontrei o peso atômico do Fe, 55,845 g/mol, na tabela no início do livro.

A massa de Fe é (3,47 × 10^{-3} $\cancel{\text{mol Fe}}$) (55,845 g Fe/$\cancel{\text{mol Fe}}$) = 0,194 g Fe. Então cada um dos 12 tabletes contém uma média de (0,194 g Fe)/12 = 0,0161 g = 16,1 mg.

Termos para Compreensão*

abscissa	litro	ppm (partes por milhão)	produto
anidro	mol	percentagem em peso	reagente
concentração	molalidade	percentagem em volume	sistema SI
concentração formal	molaridade	peso atômico	soluto
densidade	ordenada	peso formal	solvente
eletrólito	ppb (partes por bilhão)	peso molecular	

Resumo

As unidades básicas do sistema SI incluem o metro (m), quilograma (kg), segundo (s), ampère (A), kelvin (K) e o mol (mol). Quantidades derivadas como a força (newton, N), pressão (pascal, Pa) e energia (joule, J) podem ser expressas em termos de unidades básicas. Em cálculos, as unidades devem ser mantidas com os números. Prefixos como quilo- e mili- são usados para designar múltiplos de unidades. Expressões comuns de concentração são molaridade (número de moles de soluto por litro de solução); molalidade (número de moles de soluto por quilograma de solvente); concentração formal (unidades de fórmula por litro), composição percentual e partes por milhão. Para calcular quantidades de reagentes necessárias para preparar soluções, a relação $M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$ é útil porque iguala o número de moles de reagente retirado de uma solução estoque ao número de moles colocados em uma nova solução. Você deverá ser capaz de usar as relações estequiométricas para calcular as massas ou volumes necessários de reagentes para reações químicas. Da massa do produto de uma reação, você deverá ser capaz de calcular quanto de reagente foi consumido.

Exercícios**

1-A. Uma solução com um volume final de 500 mL foi preparada pela dissolução de 25,00 mL de metanol (CH_3OH, densidade = 0,7914 g/mL) em clorofórmio.

(a) Calcule a *molaridade* do metanol na solução.
(b) Se a densidade da solução é de 1,454 g/mL, calcule a *molalidade* do metanol.

1-B. Uma solução de HBr 48,0 %pp em água possui densidade de 1,50 g/mL.

(a) Calcule a concentração formal de HBr.
(b) Que massa de solução contém 36,0 g de HBr?
(c) Que volume de solução contém 233 mmol de HBr?
(d) Qual o volume necessário dessa solução para preparar 0,250 L de HBr a 0,160 M?

1-C. Uma solução contém 12,6 ppm $Ca(NO_3)_2$ (que é um eletrólito forte dissociado em $Ca^{2+} + 2\,NO_3^-$). Calcule a concentração de NO_3^- em partes por milhão.

Problemas***

Unidades e Conversões

1-1. (a) Escreva as unidades SI de comprimento, massa, tempo, corrente elétrica, temperatura e quantidade de substância; escreva as abreviaturas para cada uma delas.
(b) Escreva as unidades e símbolos para freqüência, força, pressão, energia e potência.

1-2. Escreva os nomes e as abreviaturas para cada prefixo de 10^{-24} até 10^{24}. Quais as abreviaturas escritas com letras maiúsculas?

1-3. Escreva o nome e o número representado por cada símbolo. Por exemplo, para kW você deverá escrever kW = quilowatt = 10^3 watts.

(a) mW (c) kΩ (e) TJ (g) fg
(b) pm (d) μF (f) ns (h) dPa

1-4. Expresse as quantidades seguintes com as abreviaturas para as unidades e prefixos das Tabelas 1-1 até 1-3.

(a) 10^{-13} joules
(b) 4,31728 × 10^{-8} farads
(c) 2,9979 × 10^{14} hertz
(d) 10^{-10}
(e) 2,1 × 10^{13} watts
(f) 48,3 × 10^{-20} moles

1-5. A concentração de um gás é relacionada à sua pressão pela *lei do gás ideal*:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad R = \text{constante dos gases} = 0{,}08206\ \frac{\text{L·atm}}{\text{mol·K}}$$

onde *n* é o número de moles, *V* é o volume (L), *P* é a pressão (atm) e T é a temperatura (k).

(a) A pressão máxima de ozônio na atmosfera da Antártida na Fig. 1-1 é 19 mPa. Converta essa pressão para atmosferas.
(b) Encontre a concentração molar do ozônio no item (a) se a temperatura é − 70°C.

1-6. Quantos joules por segundo e quantas calorias por hora são produzidos por uma máquina de 100,0 cavalos-vapor?

*Os termos são introduzidos em **negrito** no capítulo e também são definidos no Glossário.
**Soluções detalhadas dos exercícios são fornecidas no final deste livro.
***As respostas são dadas no final deste livro.

1-7. Uma mulher com 120 libras que trabalha em um escritório consome cerca de $2,2 \times 10^3$ kcal/dia, enquanto a mesma mulher escalando uma montanha necessita de $3,4 \times 10^3$ kcal/dia.
(a) Expresse esses números em termos de joules por segundo por quilograma de peso corpóreo (= watts por quilograma).
(b) Quem consome mais energia (watts): a mulher que trabalha no escritório ou uma lâmpada de 100 W?

1-8. **(a)** Reporte-se à Tabela 1-4 para calcular quantos metros possui uma polegada. Quantas polegadas possui um metro?
(b) Uma milha contém 5.280 pés e um pé contém 12 polegadas. A velocidade do som na atmosfera ao nível do mar é 345 m/s. Expresse a velocidade do som em milhas por segundo e milhas por hora.
(c) Existe uma demora entre o relâmpago e a trovoada em uma tempestade, porque a luz é vista instantaneamente, enquanto o som é mais lento. A quantos metros, quilômetros e milhas de distância está um raio se o som é ouvido 3,00 s após o relâmpago?

1-9. Quantos joules por segundo (j/s) são gastos por uma máquina que consome $5,00 \times 10^5$ unidades térmicas britânicas por hora (Btu/h)? Quantos watts (W) essa máquina consome?

1-10. A lei de Newton especifica que força = massa × aceleração. Você também sabe que energia = força × distância e pressão = força/área. Dessas relações, deduza as dimensões de newtons, joules e pascais em termos das unidades fundamentais SI na Tabela 1-1. Confira sua resposta na Tabela 1-2.

1-11. Uma solução aquosa contendo 20,0 %pp de KI tem densidade de 1,168 g/mL. Calcule a molalidade (*m*, não M) da solução de KI.

Concentrações Químicas

1-12. Defina as medidas de concentração a seguir:
(a) molaridade
(b) molalidade
(c) densidade
(d) percentagem em peso
(e) percentagem em volume
(f) partes por milhão
(g) partes por bilhão
(h) concentração formal

1-13. É mais correto afirmar que a concentração de uma solução de ácido acético é 0,01 F ou 0,01 M? (Apesar dessa distinção, usualmente escrevemos 0,01 M.)

1-14. Qual a concentração formal (expressa como mol/L = M) de NaCl quando dissolvemos 32,0 g do sal em água e diluímos a 0,500 L?

1-15. Quantos gramas de metanol (CH_3OH, PM 32,04) estão contidos em 0,100 L de uma solução aquosa a 1,71 M de metanol (isto é, 1,71 moles de CH_3OH/L de solução)?

1-16. Uma solução aquosa diluída tem densidade próxima a 1,00 g/mL. Suponha que a solução contém 1 ppm de soluto. Expresse a concentração do soluto em g/L, µg/L, µg/mL e mg/L.

1-17. A concentração de $C_{20}H_{42}$ (PM 282,55) na chuva de inverno na Fig. 1-3 é 0,2 ppb. Presumindo que a densidade da chuva é próxima de 1,00 g/mL, encontre a concentração molar de $C_{20}H_{42}$.

1-18. Quantos gramas de ácido perclórico, $HClO_4$, estão contidos em 37,6 g de uma solução aquosa de $HClO_4$ a 70,5 %pp? Quantos gramas de água estão presentes nessa mesma solução?

1-19. A densidade de uma solução aquosa de ácido perclórico a 70,5 %pp é 1,67 g/mL. Recorde-se de que gramas referem-se à massa de *solução* (= g $HClO_4$ + g H_2O).
(a) Quantos gramas de solução estão em 1,00 L de solução?
(b) Quantos gramas de $HClO_4$ estão em 1,00 L de solução?
(c) Quantos moles de $HClO_4$ estão em 1,00 L de solução?

1-20. Uma célula adrenal como a mostrada na micrografia no início deste capítulo possui em torno de $2,5 \times 10^4$ minúsculos compartimentos chamados *vesículas* que contêm epinefrina.
(a) Um conjunto de células possui em torno de 150 fmol de epinefrina. Quantos attomoles (amol) de epinefrina possui cada vesícula?
(b) Quantas moléculas de epinefrina há em cada vesícula?
(c) O volume de uma esfera de raio r é $\frac{4}{3}\pi r^3$. Encontre o volume de uma vesícula esférica com 200 nm de raio. Expresse sua resposta em metros cúbicos (m^3) e litros, lembrando que $1\ L = 10^{-3}\ m^3$.
(d) Calcule a concentração molar de epinefrina na vesícula considerando que contenha 10 amol de epinefrina.

1-21. A concentração de açúcar (glicose, $C_6H_{12}O_6$) no sangue humano varia desde cerca de 80 mg/100 mL antes das refeições a mais de 120 mg/100 mL após as refeições. Encontre a molaridade de glicose no sangue antes e após as refeições.

1-22. Uma solução aquosa anticongelante contém etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$, PM 62,07) a 6,067 M, e possui densidade de 1,046 g/mL.
(a) Encontre a massa de 1,00 L dessa solução e a massa de etilenoglicol por litro.
(b) Encontre a molalidade do etilenoglicol nessa solução.

1-23. Proteínas e carboidratos produzem 4,0 Cal/g, ao passo que gorduras fornecem 9,0 Cal/g. (Lembre-se de que 1 Cal, com C maiúsculo, na realidade é 1 kcal.) O peso percentual desses componentes em alguns alimentos é

Alimento	%pp Proteína	%pp Carboidrato	%pp Gordura
Farelos de trigo em pedaços	9,9	79,9	—
Rosquinha	4,6	51,4	18,6
Hambúrguer (cozido)	24,2	—	20,3
Maçã	—	12,0	—

Calcule o número de calorias por grama e calorias por onça em cada um desses alimentos. (Use a Tabela 1-4 para converter gramas em onças e lembre-se que há 16 onças em 1 libra.)

1-24. Recomenda-se que a água potável contenha 1,6 ppm de fluoreto (F^-) para prevenir a cárie dentária. Considere um reservatório com um diâmetro de 450 m e 10 m de profundidade. (O volume é $\pi r^2 h$, onde r é o raio e h é a altura.) Quantos gramas de F^- devem ser adicionados para se obter 1,6 ppm? Quantos gramas de fluoreto de sódio, NaF, contém essa massa de fluoreto?

1-25. Os gases inertes têm as seguintes concentrações em volumes no ar seco: He, 5,24 ppm; Ne, 18,18 ppm; Ar, 0,934%; Kr, 1,14 ppm; Xe, 87 ppb.
(a) A concentração de 5,24 ppm de He significa 5,24 µL de He por litro de ar. Quantos moles de He estão contidos em 5,24 µL a 25°C e 1 atm? Esse número é a molaridade do He no ar.
(b) Encontre as concentrações molares de Ar, Kr e Xe no ar a 25°C e 1 atm.

Preparo de Soluções

1-26. Quantos gramas de ácido bórico [$B(OH)_3$, PM 61,83] devem ser utilizados para preparar 2,00 L de solução 0,0500 M? Que tipo de frasco deve ser usado para o preparo dessa solução?

1-27. Descreva como se deve preparar aproximadamente 2 L de uma solução 0,0500 *m* de ácido bórico, $B(OH)_3$.

1-28. Qual o volume máximo de uma solução 0,25 M de hipoclorito de sódio (NaOCl, água sanitária) que se pode preparar pela diluição de 1,00 L de uma solução 0,80 M de NaOCl?

1-29. Quantos gramas de uma solução 50 %pp de NaOH (PM 40,00) devem ser diluídos para preparar 1,00 L de uma solução 0,10 M de NaOH?

1-30. Um frasco de ácido sulfúrico concentrado, 98 %pp em H_2SO_4, possui a concentração de 18,0 M.
(a) Quantos mililitros de reagente devem ser diluídos para preparar 1,00 L de uma solução 1,00 M de H_2SO_4?
(b) Calcule a densidade do ácido sulfúrico a 98 %pp em H_2SO_4.

1-31. Qual a densidade de uma solução aquosa a 53,4 %pp de NaOH se 16,7 mL dessa solução diluída a 2,00 L resulta numa solução 0,169 M de NaOH?

Soluções e Estequiometria

1-32. Quantos mililitros de uma solução de H_2SO_4 3,00 M são necessários para reagir com 4,35 g de sólido contendo 23,2 %pp de $Ba(NO_3)_2$ se a reação é $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$?

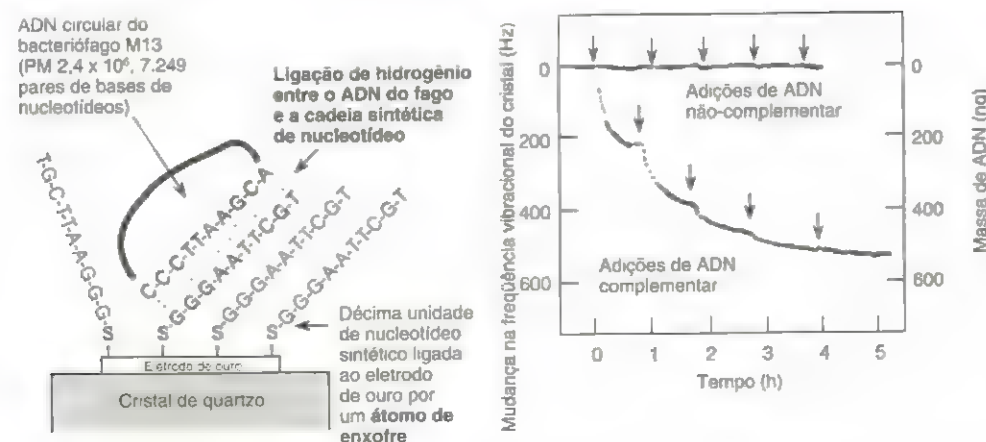
1-33. Quantos gramas de uma solução de HF 0,491 %pp são necessários para prover um excesso de 50% para reagir com 25,0 mL de solução de Th^{4+} 0,0236 M pela reação $Th^{4+} + 4F^- \rightarrow ThF_4(s)$?

1-34. Considere a análise dos tabletes de ferro pelas Reações 1-5, 1-6 e 1-7. Estima-se que os 12 tabletes contêm 180 mg Fe = 3,22 mmoles Fe.
(a) Quantos mmoles de H^+ há em 150 mL da solução 0,100 M de HCl usada para dissolver o ferro contido nos tabletes?
(b) Quantos mmoles de H^+ são consumidos na Reação 1-5?
(c) Quantos mmoles de H^+ são consumidos na Reação 1-6?
(d) Quantos mmoles de H^+ sobram após as Reações 1-5 e 1-6?
(e) Quantos mmoles de OH^- são necessários para a Reação 1-7?
(f) Mostre que 15,0 mmoles de OH^- são necessários para realizar a Reação 1-7 e para consumir o excesso de H^+ que resta após as Reações 1-5 e 1-6. A reação do OH^- com o H^+ é $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$.

Notas e Referências

1. S. J. Hawkes, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 421. $MgCl^+$ é chamado de par iônico. Veja o Boxe 8-1.

Pesando Fentomoles de ADN



À esquerda: Nucleotídeos sintéticos fixados através de um átomo de enxofre a um eletrodo de ouro em uma superfície de um cristal de quartzo, o qual é imerso em uma solução aquosa a 50°C. Cada cadeia sintética pode ligar-se a uma seqüência complementar de ácidos nucleicos em um ADN de um bacteriófago pela formação de ligações de hidrogênio entre G e C e entre A e T. *À direita*: As setas indicam a adição de porções iguais de ADN. A curva inferior ilustra as mudanças na freqüência que ocorrem quando o ADN é adicionado à seqüência complementar. Adições sucessivas conferem pequenas respostas até que o eletrodo se torne saturado em ADN (ligando tanto de ADN quanto o eletrodo pode reter). A curva superior ilustra a ausência de resposta quando ADN não-complementar é adicionado. [Y. Okahata, Y. Matsunobu, K. Ijiro, M. Mukae, A. Murakami, and K. Makino, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8299.]

Um detector de massas altamente sensível é o de cristal de quartzo vibratório do tipo que cronometra a hora em seu relógio de pulso e computador. Quando uma substância torna-se *adsorvida* (ligada) à superfície do cristal, a freqüência vibracional do cristal muda proporcionalmente à massa adsorvida.

As figuras mostram a maneira pela qual o cristal detecta nanogramas de uma molécula específica de ácido desoxirribonucléico (o material genético, ADN) de um *bacteriófago* (um vírus que infecta bactérias). O cristal é coberto com uma cadeia sintética de 10 nucleotídeos (designados por C, G, A e T) escolhidos para ligarem-se a uma seqüência complementar no ADN do bacteriófago. Quando o cristal é imerso em uma solução que contém várias moléculas diferentes de ADN, as moléculas complementares ligam-se ao cristal abaixando sua freqüência vibracional. A variação na freqüência de 560 Hz corresponde a 590 ng (0,25 pmol) de ADN. A menor quantidade que pode ser detectada por esse sistema é aproximadamente 25 ng — ou em torno de 11 fmol.[1]

CAPÍTULO 2

Ferramentas Profissionais

A química analítica estende-se desde os procedimentos químicos por "via úmida" a elaborados métodos instrumentais. Neste capítulo, descrevem-se alguns dos aparelhos e manipulações básicos de laboratório associados a medidas químicas. No restante deste livro, recomendações sobre operações laboratoriais serão destacadas pelo ícone.

2-1 Segurança, Manuseio Ético de Produtos Químicos e Resíduos

Experimentos químicos, assim como dirigir um carro ou utilizar aparelhos domésticos, criam riscos para você e para os outros. *A regra básica de segurança é familiarizar-se com os perigos do que você fará e então não fazer algo que você (ou seu instrutor ou supervisor) considere perigoso.* Se você achar que uma operação é arriscada, discuta-a primeiro, e não a execute até estar confiante nos procedimentos corretos e precauções necessárias.

Produtos químicos (automóveis e produtos domésticos) geram resíduos tóxicos. A preservação do nosso meio ambiente demanda que minimizemos a produção de resíduos e disponhamos responsavelmente do resíduo que se gerou (Boxe 2-1). Reciclagem de produtos químicos é largamente praticada na indústria tanto por razões econômicas quanto por razões éticas; ela deve portanto ser um componente importante de controle de poluição em seu laboratório.

Antes de começar a trabalhar, você deverá estar familiarizado com as precauções de segurança apropriadas ao seu laboratório. Óculos de segurança com proteção lateral (Fig. 2-1) são sempre necessários em qualquer laboratório para protegê-lo de projeções de líquidos e fragmentos de vidro, os quais ocorrem às vezes nos laboratórios. Lentes de contato não são recomendadas no laboratório porque substâncias corrosivas podem ficar presas entre as lentes e seus olhos. Você pode proteger sua pele de respingos e do fogo usando um guarda-pó resistente a chamas. Luvas de borracha são recomendadas para proteger as mãos de respingos de ácido concentrado ou outros líquidos perigosos. Nunca se come no interior de um laboratório.

Solventes orgânicos e ácidos concentrados que produzem vapores nocivos devem ser manipulados somente em capela, pois o fluxo de ar na capela mantém os gases fora do ar que você respira no laboratório. A capela também dilui os gases com o ar antes de expeli-lo para fora de uma chaminé no telhado. Nunca se deve gerar grandes quantidades de vapores tóxicos que possam escapar pela capela. É aconselhável o uso de máscara respiratória quando se manipulam pós muito finos (os quais não são um achado muito provável no curso de química analítica), pois produzem uma perigosa nuvem de poeira que pode ser inalada.

Derramamentos de sólidos e líquidos deverão ser limpados imediatamente para prevenir contato acidental por outra pessoa que venha a usar o laboratório depois de você. Queda de produtos químicos na sua pele é em geral tratada inicialmente com lavagem da área afetada com água abundante. Antes de haver um acidente por derramamento no seu corpo ou nos olhos, você deverá saber como encontrar e como manipular o chuveiro de emergência e o lava-olhos do seu laboratório; se a pia estiver mais próxima que o lava-olhos, utilize-a primeiro para molhar seus

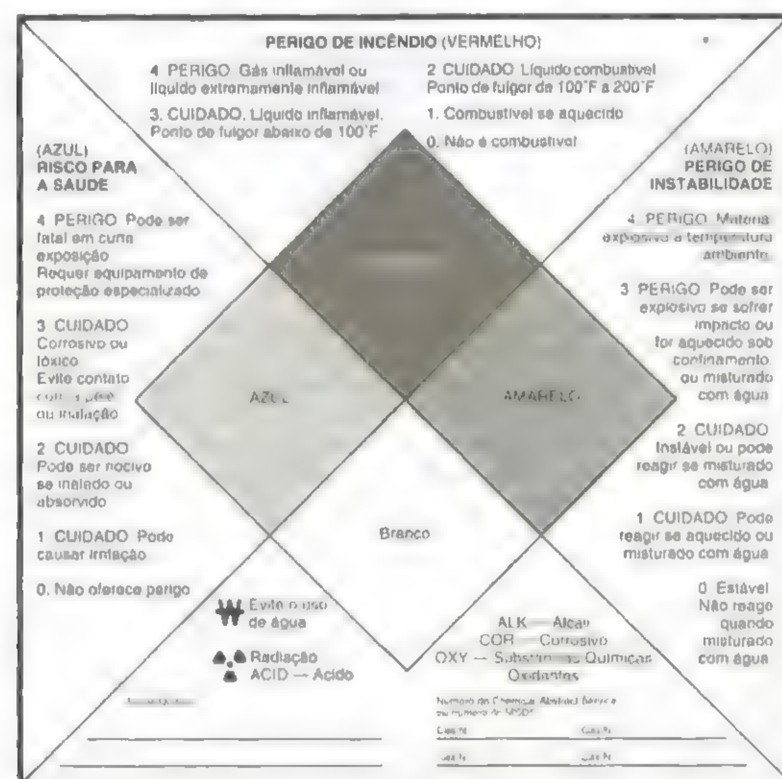


Fig. 2-1 Óculos de proteção ou óculos de segurança com proteção lateral são obrigatórios em todos os laboratórios.

Boxe 2-1 Eliminação de Resíduo de Produtos Químicos

Se não forem descartados com cuidado, muitos produtos químicos que usamos normalmente são prejudiciais para plantas, animais e pessoas. Para cada experimento seu professor deverá estabelecer procedimentos seguros para o descarte de resíduos. As opções incluem: (1) despejar as soluções na pia e diluí-la em água corrente, (2) guardar o resíduo para colocá-lo em um aterro apropriado, (3) tratar o resíduo para diminuir o perigo e então despejá-lo no esgoto ou guardá-lo para colocá-lo em um aterro e (4) reciclar. *Resíduos quimicamente incompatíveis nunca devem ser misturados uns com os outros, e cada frasco de resíduo deverá ter uma etiqueta com a indicação da quantidade e a identidade de seu conteúdo.* Frascos contendo resíduos deverão indicar se o conteúdo é inflamável, tóxico, corrosivo, reativo ou possui outra propriedade perigosa.

Alguns exemplos ilustram diferentes maneiras de se manejar resíduos de laboratório.[2] Dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) é reduzido a Cr(III) com bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), precipitado com hidróxido para produzir $Cr(OH)_3$ insolúvel, evaporado a secura e colocado em um aterro. Resíduos de ácidos são misturados com resíduos de base até que se aproximem da neutralidade (determinada com papel indicador) e então desprezado em água corrente. Resíduos de iodato (IO_3^-) podem ser tratados com $NaHSO_3$ para reduzir o IO_3^- a I^-. Essa reação produz ácido que deverá ser neutralizado com base. A solução resultante poderá então ser seguramente desprezada em água corrente. Resíduos de soluções de Pb^{2+} são tratados com solução de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) para precipitar $PbSiO_3$ que deve ser acondicionado em um aterro. Resíduos de prata ou ouro devem ser tratados quimicamente para recuperar esses metais valiosos. Gases tóxicos usados na capela são borbulhados através de um *trap* químico ou queimados em uma chama para evitar que escapem para fora da mesma.



Ácido

Rótulo em um frasco de HCl a 37%

Fig. 2-2 Rótulo para substâncias químicas perigosas usado pela National Fire Protection Association dos EUA. O número no alto do losango indica o grau de perigo de incêndio de 0 (não-combustível) a 4 (gás inflamável ou líquido extremamente inflamável). O número à esquerda fornece o risco à saúde de 0 (seguro) a 4 (fatal em curta exposição), e o número à direita, o grau de estabilidade de 0 (estável) a 4 (explosivo à temperatura ambiente). A região na parte inferior fornece informações descritivas tais como "ácido", "álcali", "corrosivo", "oxidante", "radioativo" e "evitar o uso de água".

olhos. Deverá também saber como operar o extintor de incêndio no laboratório e como usar o cobertor de emergência para extinguir o fogo de roupas em chamas. Um *kit* de primeiros socorros deverá estar disponível. Você deverá saber como e onde procurar assistência médica de emergência.

Todos os frascos deverão possuir rótulos que indiquem claramente o seu conteúdo. Um frasco sem rótulo deixado ou esquecido em um refrigerador ou armário representa um grande gasto de controle, porque o conteúdo deverá ser analisado antes de ser descartado. A National Fire Protection Association possui um esquema de rotulagem mostrado na Fig. 2-2 que identifica rapidamente os perigos associados com os conteúdos de frascos de reagentes e containeres marítimos. Uma folha de Dados de Segurança de Materiais vendida nos Estados Unidos identifica as precauções de perigos e segurança conhecidos para o uso deste produto químico. Ele fornece ajuda no procedimento e instrução para manuseio de vazamento.

2-2 Caderno de Laboratório

A principal função do caderno de laboratório é o registro do *que você fez* e do *que você observou*, e deverá ser *compreensível por outra pessoa*. O principal erro, cometido até por cientistas experientes, é escrever cadernos incompletos ou ininteligíveis. Usar *sentenças completas* é uma excelente maneira de evitar descrições incompletas.

Estudantes iniciantes muitas vezes descobrem o quanto é proveitoso registrar as descrições completas de seus experimentos, com procedimentos formais de propósitos, métodos, resultados e conclusões. Organizar o caderno de laboratório para receber os dados numéricos antes de ir para o laboratório é uma excelente maneira de se preparar para um experimento. É uma boa prática escrever uma equação química equilibrada para toda reação que você usar. Este exercício ajuda-o a entender o que você está fazendo e pode apontar o que você não está entendendo sobre o que você está fazendo.

A medição de um "fato" científico é a habilidade para que diferentes pessoas possam reproduzir um experimento. Um bom caderno de laboratório deverá conter tudo o que foi feito e deverá permitir, a você ou a qualquer outra pessoa, repetir seu experimento exatamente da mesma maneira em qualquer ocasião.

Registre em seu caderno os nomes do disquete e arquivos onde os programas e os dados estão guardados. Gráficos e listagem de programas deverão ter indicação do arquivo e do programa utilizado para produzir o documento. Cópias impressas de dados importantes coletados no computador deverão ser anexados ao seu caderno de notas. O tempo de vida de uma página impressa é maior do que o tempo de vida de um disco magnético.

2-3 A Balança Analítica

A **balança eletrônica** usa um eletroímã para pesar uma carga no prato da balança. A Fig. 2-3a mostra uma típica balança analítica eletrônica com capacidade de 100-200 g e sensibilidade de 0,01-0,1 mg. *Sensibilidade* refere-se ao menor incremento de massa que pode ser medido. A microbalança da Fig. 2-3b pode pesar quantidades de miligrama com sensibilidade de 0,1 μg.

A operação de pesar consiste inicialmente em colocar um recipiente limpo no prato da balança.[3] A massa do recipiente vazio é chamada de **tara**. Na maioria das balanças, existe um botão que desconta a tara zerando a balança. Adicione ao recipiente a substância a ser pesada e leia a nova massa. Se não há a operação de tara automática, anote a massa do recipiente vazio e subtraia-a da massa do recipiente cheio. *Substâncias químicas não devem ser colocadas diretamente sobre o prato da balança.* Essa precaução protege a balança de corrosão e permite recuperar toda a substância que foi pesada.

Um procedimento alternativo, chamado de "pesagem por diferença", é usado rotineiramente por muitas pessoas e é necessário para a pesagem de reagentes **higroscópicos**, os quais rapidamente absorvem umidade do ar. Primeiramente pesa-se um frasco fechado contendo o reagente seco. Então rapidamente retira-se certa quantidade de reagente do frasco de pesagem para um outro recipiente. Fecha-se o frasco de pesagem e pesa-se novamente. A diferença será igual à massa de reagente retirado do frasco de pesagem.

Princípio de Operação

Um objeto colocado na balança empurra o prato da balança para baixo com uma força igual a mg, onde m é a massa do objeto e g é a aceleração da gravidade. A balança eletrônica usa uma força eletromagnética restauradora para retornar o prato à posição original. A corrente elétrica necessária para gerar essa força é proporcional à massa do objeto a ser pesado, a qual é registrada em um mostrador digital.

A Fig. 2-4 mostra mais detalhes. Quando uma massa é colocada sobre o prato, o detector nulo percebe o deslocamento e envia um sinal de erro ao circuito que gera uma corrente de correção. Essa corrente passa por uma bobina na base do prato da balança, criando desse modo um campo magnético que é repelido pelo magneto permanente existente sob o prato. Se a deflexão diminui, o sinal do detector nulo diminui. A corrente de correção necessária para retornar o sistema à posição inicial é proporcional à massa no prato da balança.



(a) (b)

Fig. 2-3 Balanças analíticas eletrônicas que medem massas abaixo de (*a*)) 0,1 mg ou (*b*) 0,1 μg. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

A Fig. 2-5 mostra o princípio de operação da antiga, embora ainda comum, **balança mecânica** de prato simples, que usa massas-padrão e uma travessa para medir a massa de um material colocado no prato da balança. A travessa da balança é suspensa por um fino apoio chamado *cutelo*. A massa do prato associada aos pesos suspensos no ponto de pesagem (outro cutelo) à esquerda é equilibrada pelo contrapeso à direita. Um objeto colocado no prato da balança empurra-o para baixo. Os botões são ajustados para remover mecanicamente os pesos da barra sobre o prato que está dentro da balança. A travessa da balança é retornada próximo à posição original quando a massa retirada da barra está próxima da massa a ser pesada no prato. A pequena diferença entre a posição original é mostrada em uma escala óptica, cuja leitura é somada à leitura dos botões.

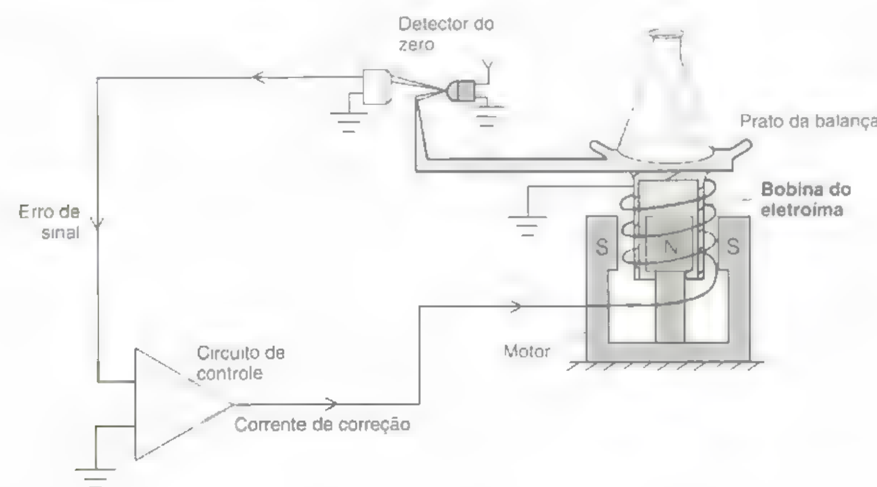


Fig. 2-4 Balança eletrônica. O deslocamento do prato da balança e o conseqüente erro no sinal provocam uma geração de corrente corretiva pelo circuito controlador. O eletroímã então exerce uma força, retornando o prato à sua posição inicial. N e S referem-se aos pólos norte e sul do magneto. [R. M. Schoonover, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 973A. Ver B. B. Johnson and J. D. Wells, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 86 para discussão adicional.]

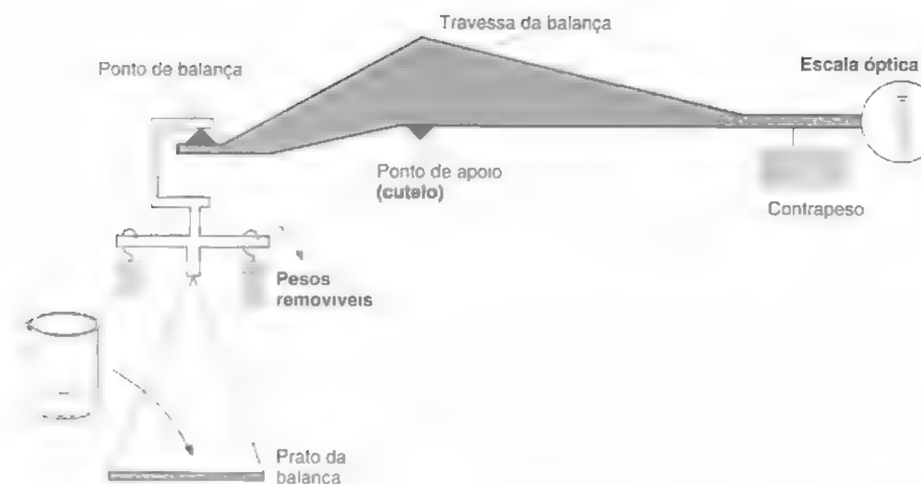


Fig. 2-5 Balança mecânica de um prato. Após colocar o objeto no prato da balança, retiramos os pesos removíveis até que o travessão da balança retorne o mais próximo possível da posição original. A pequena deflexão restante é lida na escala óptica.

O Boxe 2-2 descreve a microbalança de cristal de quartzo que é sensível a diferenças de massa de nanograma.

Evitando Erros de Pesagem

Use uma toalha de papel ou de pano para manipular o recipiente que estiver pesando, porque suas impressões digitais irão alterar sua massa. As amostras devem estar à temperatura ambiente (a temperatura local) quando são pesa-

Boxe 2-2 A Balança de Cristal de Quartzo

O cristal de quartzo oscilante, um dos mais sensíveis detectores de massa,[4] está ilustrado no início deste capítulo. Quando se aplica uma pressão ao cristal, a voltagem aumenta entre certas áreas do cristal. Esse fenômeno é chamado de *efeito piezoelétrico*. Contrariamente, a aplicação de uma voltagem causa uma distorção do cristal. Seu relógio de pulso usa uma voltagem senoidal para regular o cristal de quartzo em uma definida e precisa oscilação a qual serve como relógio.

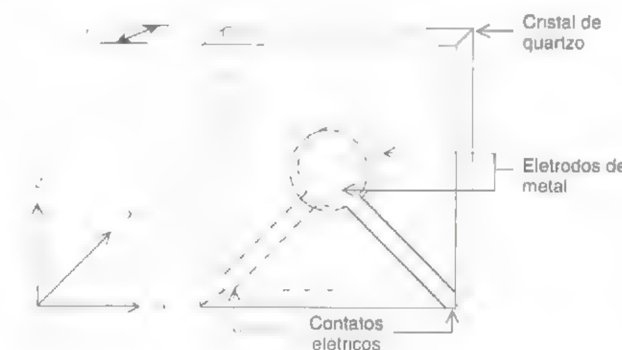
Se uma fina massa m é espalhada sobre uma área A na superfície do quartzo, a freqüência de oscilação F diminui da quantidade

$$\Delta F = (2{,}3 \times 10^{-10})\, F^2 \frac{m}{A}$$

onde ΔF e F são dados em hertz, m é medido em gramas, e A é dado em metros quadrados. Um cristal de 10 MHz recoberto numa área de 1 cm² de sua superfície com 1 μg de material irá mudar sua freqüência vibracional de ΔF = 230 Hz, uma mudança facilmente medida.

Um cristal piezoelétrico coberto por um material que absorva água para medir a concentração de vapor de água atmosférico foi enviado a Marte com a nave *Viking*, lançada em 1976. Outra aplicação típica é a medição de níveis de ozônio (O_3) em local de trabalho.[5]

Anticorpos são proteínas produzidas por organismos vivos para ligarem-se a moléculas estranhas (chamadas de *antígenos*) e células estranhas, marcando-as para serem eliminadas. Os anticorpos constituem um dos meios de defesa primária pela qual seu corpo se defende das infecções. Quando os anticorpos são quimicamente presos a uma peça piezoelétrica, o cristal de quartzo torna-se um monitor sensível para antígenos biológicos como as enzimas (proteínas que catalisam reações bioquímicas) e igualmente bactérias em um processo de fabricação de alimento.[6]



Cristal de quartzo piezoelétrico. Uma voltagem senoidal aplicada entre os eletrodos de metal (ao longo da direção y) causa no cristal uma vibração com movimento cortante ao longo da direção de x. A freqüência vibracional, F, é dada por $F = N/t$, onde t é a espessura do cristal (em metros) e N = 1.679 Hz · m. Uma espessura de 0,17 mm fornece uma freqüência de 10 MHz.

Tabela 2-1 Tolerância para pesos de balança de laboratório[a]

Denominação	Tolerância (mg)		Denominação	Tolerância (mg)	
Gramas	Classe 1	Classe 2	Miligramas	Classe 1	Classe 2
500	1,2	2,5	500	0,010	0,025
200	0,50	1,0	200	0,010	0,025
100	0,25	0,50	100	0,010	0,025
50	0,12	0,25	50	0,010	0,014
20	0,074	0,10	20	0,010	0,014
10	0,050	0,074	10	0,010	0,014
5	0,034	0,054	5	0,010	0,014
2	0,034	0,054	2	0,010	0,014
1	0,034	0,054	1	0,010	0,014

[a]As tolerâncias são definidas na ASTM (American Society for Testing and Materials) Standard E 617. As Classes 1 e 2 são as mais exatas. Existem tolerâncias maiores para as Classes 3-6, que não são dadas nesta tabela.

das para se evitar erros causados pelas correntes por convecção de ar. A amostra que foi secada em estufa normalmente leva cerca de 30 minutos para esfriar à temperatura ambiente. Durante esse processo de resfriamento, a amostra deverá ficar em um dessecador. As portas de vidro das balanças na Fig. 2-3 deverão estar fechadas durante a pesagem para prevenir que as correntes de ar afetem a leitura. Em balanças de prato externo sem portas de vidro, normalmente utiliza-se uma cúpula de vidro ou plástico para cobrir o prato da balança e protegê-la das correntes de ar. Balanças sensíveis devem ser colocadas em uma mesa pesada, como uma de mármore grosso, para minimizar os efeitos de vibração da sala e do prédio na leitura. A balança possui pés ajustáveis e bolhas de nível que permitem que se mantenha a balança em posição nivelada.

A balança mecânica deverá estar na posição travada quando você carregar ou descarregar o prato e na posição meia-trava quando você manipular os pesos. Essa prática protege a balança de forças abruptas que causam desgaste nos cutelos e finalmente diminuição da sensibilidade da balança.

Muitas balanças eletrônicas possuem pesos de calibração internos. Em uma operação de calibração automática, o instrumento coloca um peso na estrutura de suporte de carga e mede a corrente requerida para equilibrar o peso. Balanças eletrônicas mais baratas são calibradas na fábrica com pesos-padrão, onde a força de gravidade não é a mesma que em seu laboratório. (A aceleração gravitacional varia numa faixa em torno de 0,1% em diferentes locais nos Estados Unidos da América.) Por essa razão, é essencial que você calibre a balança com pesos-padrão no seu próprio laboratório. *Tolerância* (desvios permissíveis) para massas-padrão estão listadas na Tabela 2-1.

Você pode ver se um material magnético afeta sua balança eletrônica movendo um magneto próximo à balança vazia e observando se há mudanças na leitura do zero. Campos eletromagnéticos de instrumentos próximos à balança também podem afetar as leituras. Não deve ser permitida a entrada de poeira na fenda entre a bobina e o magneto permanente do motor.

Flutuabilidade

Quando você pesa um objeto que desloca um volume particular de ar, a massa aparente do objeto é menor que a massa real por uma quantidade igual à massa do ar deslocado. O mesmo efeito ocorre durante a calibração de uma balança eletrônica ou mecânica com pesos-padrão. A força aparente que diminui a massa medida é chamada de **flutuabilidade**. É necessária uma correção quando a densidade do objeto a ser pesado não for igual à densidade dos pesos-padrão. Se a massa m' é lida em uma balança, a massa verdadeira m do objeto pesado no vácuo é dada por[7]

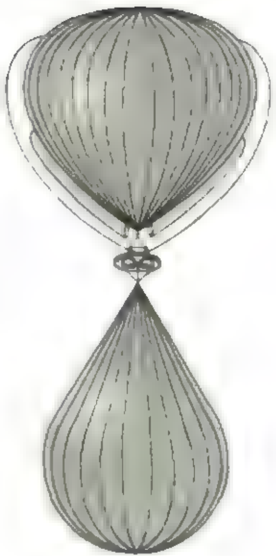
Equação de flutuabilidade:
$$m = \frac{m'\left(1 - \dfrac{d_a}{d_w}\right)}{\left(1 - \dfrac{d_a}{d}\right)} \qquad (2\text{-}1)$$

onde d_a = densidade do ar (0,0012 g/mL próximo a 1 atm e 25°C);[8] d_w = densidade dos pesos de calibração (em geral 8,0 g/mL); e d = densidade do objeto a ser pesado.

EXEMPLO Correção de Flutuabilidade

Um composto chamado "tris" é usado no laboratório como um *padrão primário* para medir a concentração de soluções ácidas. O volume de ácido necessário para reagir com uma massa conhecida de tris nos diz a concentração do ácido. É importante conhecer a massa verdadeira de tris, do contrário a concentração medida do ácido estará errada. Encontre a verdadeira massa de tris (densidade = 1,33 g/mL) se a massa aparente no ar é 100,00 g.

O balão *Earthwinds* fez numerosas tentativas de uma viagem ao redor da Terra. O balão de ar quente não pode levar combustível o suficiente para a viagem. Um balão de hélio não pode levar lastro suficiente para conter com o ciclo diário de aquecimento e resfriamento que requer a liberação do hélio durante o dia e do lastro durante a noite para manter a altitude. O balão superior de hélio do *Earthwinds* provê o seu erguimento, enquanto o balão inferior de ar mantém a flutuabilidade correta. O ar é bombeado dentro do balão inferior durante o dia e bombeado para fora durante a noite.



SOLUÇÃO Presuma que os pesos da balança possuam densidade de 8,0 g/mL e a densidade do ar seja de 0,0012 g/mL. Colocar esses valores na Eq. 2-1 fornece a massa real:

$$m = \frac{100{,}00\text{ g}\left(1 - \dfrac{0{,}0012\text{ g/mL}}{8{,}0\text{ g/mL}}\right)}{1 - \dfrac{0{,}0012\text{ g/mL}}{1{,}33\text{ g/mL}}} = 100{,}08\text{ g}$$

A menos que corrijamos para a flutuabilidade, pensaremos que a massa de tris é 0,08% menor que a massa real e pensaremos que a molaridade do ácido que reagiu com o tris é 0,08% menor que a molaridade real.

A Fig. 2-6 mostra a correção de flutuabilidade (m/m') para várias substâncias. Quando se pesa água com densidade de 1,00 g/mL, a massa real é 1,0011 g quando a balança lê 1,0000 g. O erro é de 0,11%. Para NaCl com densidade de 2,16 g/mL, o erro é de 0,04%; e para $AgNO_3$ com densidade de 4,45 g/mL, o erro é de apenas 0,01%.

2-4 Buretas

Uma **bureta** é um tubo de vidro manufaturado precisamente com graduações que lhe possibilitam medir o volume de líquido liberado através de uma torneira na parte inferior (Fig. 2-7a). Os números na bureta crescem de cima para baixo (com o 0 mL próximo ao topo). Uma medição é feita pela leitura do nível antes e depois de o líquido ser dre-

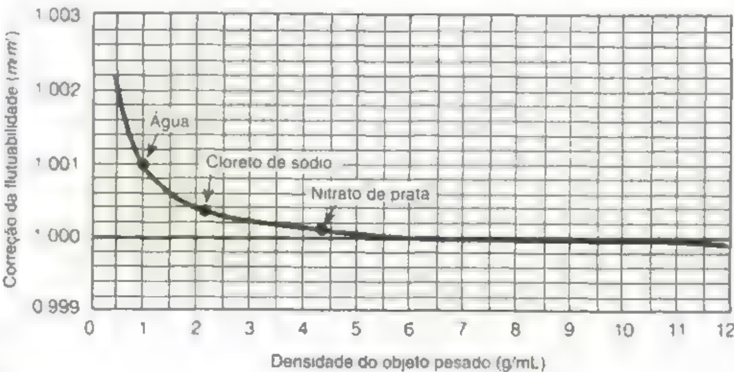


Fig. 2-6 Correção de flutuabilidade presumindo d_a = 0,0012 g/mL e d_w = 8,0 g/mL. A massa aparente medida no ar (1,0000 g) é multiplicada pela correção de flutuabilidade para se encontrar a massa real.

Tabela 2-2 Tolerância de buretas Classe A

Volume da bureta (mL)	Menor graduação (mL)	Tolerância (mL)
5	0,01	± 0,01
10	0,05 *ou* 0,02	± 0,02
25	0,1	± 0,03
50	0,1	± 0,05
100	0,2	± 0,10

nado da bureta e subtraindo a primeira leitura da segunda. As graduações das buretas de Classe A (a classe mais exata) são certificadas para encontrar as tolerâncias na Tabela 2-2. Por exemplo, se a leitura de uma bureta de 50 mL é 32,50 mL, o volume real pode estar em qualquer lugar na faixa de 32,45 a 32,55 mL e estará com uma tolerância estabelecida pelo fabricante de ± 0,05 mL.

Quando se lê a altura do líquido na bureta, é importante que os olhos estejam no mesmo nível do topo do líquido. Se os seus olhos estiverem acima desse nível, o líquido parecerá estar mais alto do que de fato está. Se seus olhos estiverem abaixo, o líquido aparentará menos quantidade do que realmente há na bureta. O erro que ocorre quando seu olho não está na mesma altura que o líquido é chamado de **erro de paralaxe**.

A superfície da maioria dos líquidos forma um **menisco** côncavo, como mostrado na Fig. 2-8. Normalmente usa-se um pedaço de fita preta em um cartão branco como fundo para localizar a posição precisa do menisco. Mova a faixa preta da parte de cima da bureta até próximo ao menisco. A parte de cima do menisco torna-se escura quando a faixa preta se aproxima, fazendo assim com que o menisco fique mais facilmente legível. Soluções fortemente coloridas podem aparentar ter dois meniscos; nestes casos, um outro método pode ser empregado. Como os volumes são determinados pela subtração de uma leitura de outra, o ponto importante é ler a posição do menisco reprodutivelmente. Sempre estime a leitura próximo a um décimo de uma divisão entre as marcas.

As marcações da bureta normalmente possuem uma espessura que *não* é desprezível em comparação com a distância entre as marcações. A espessura das marcações corresponde a cerca de 0,02 mL em buretas de 50 mL. Para o uso mais correto da bureta, escolha uma porção da marca para ser chamada de zero. Admita, por exemplo, que o nível do líquido está *na* marca quando a base do menisco toca exatamente o *topo* da marca no vidro. Então, quando a base do menisco está na *base* da marca, a leitura é 0,02 mL maior.

Próximo ao ponto final da titulação, é desejável que se libere da bureta menos de uma gota de cada vez. Essa prática permite uma localização fina do ponto final, porque o volume de uma gota é de cerca de 0,05 mL (para uma

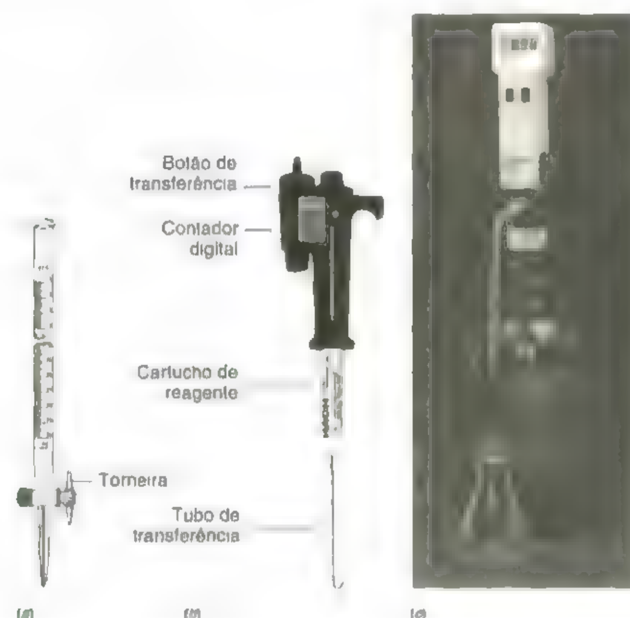


Fig. 2-7 (*a*) Bureta de vidro. [Cortesia A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.] (*b*) Titulador digital com cartucho plástico contendo solução de reagente fazendo a mesma função que uma bureta de vidro para uma análise no campo. [Cortesia Hach Co., Loveland, CO.] (*c*) Bureta eletrônica operada por bateria com leitura digital livrando incrementos de 0,01 mL de um reagente dentro do frasco. Esse sistema pode ser usado para titulações meticulosas no campo. [Cortesia Cole-Parmer Co., Niles, IL.]



Fig. 2-8 Bureta com o menisco em 9,68 mL. Você deverá sempre estimar a leitura de qualquer escala próximo à décima parte da divisão. Essa bureta possui divisões de 0,1 mL, então estimamos a leitura para 0,01 mL.

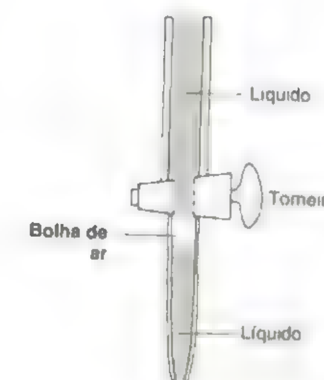


Fig. 2-9 A bolha de ar sempre presa abaixo da torneira da bureta deve ser expelida antes de se usar o equipamento.

bureta de 50 mL). Para liberar uma fração de gota, abre-se a torneira cuidadosamente até parte da gota pendurar-se na ponta da bureta. (Alternativamente, pode-se permitir que uma fração exata de gota caia da bureta mediante um rápido giro da torneira através da posição de abertura.) Toca-se então na parede interna do frasco receptor a ponta da bureta para transferir o líquido para a parede do frasco. Cuidadosamente, lave a parede do frasco com uma picete, e misture o conteúdo. Próximo ao final da titulação, o frasco deve ser lavado internamente e homogeneizado para garantir que os respingos nas paredes dos frascos que contenham constituinte sem reagir entrem em contato com o restante da solução.

O líquido deverá escorrer livremente nas paredes da bureta. A tendência do líquido de aderir ao vidro é reduzida drenando-se a bureta lentamente (< 20 mL/min). Se muitas gotas aderirem à parede, a bureta deverá ser limpada com detergente e uma escova própria. Se essa limpeza for insuficiente, a bureta deverá ser deixada de molho em solução de limpeza de persulfato-ácido sulfúrico.[9] Soluções de limpeza corroem roupas e a pele de pessoas, tal como a graxa na bureta. Vidraria de uso volumétrico não deve ficar de molho em soluções de limpeza alcalinas, porque o vidro é lentamente atacado pela base. (Uma solução de NaOH a $5\%_{pp}$ a 95 °C dissolve o vidro Pyrex a uma taxa de 9 μm/h.)

Um dos erros mais comuns no uso da bureta é causado pela não-eliminação da bolha de ar que sempre se forma logo abaixo da torneira (Fig. 2-9). Se a bolha de ar presente no início da titulação sair da bureta juntamente com o líquido durante a titulação, irá causar um erro no volume de líquido liberado da bureta. Em geral a bolha pode ser eliminada pela drenagem da bureta por um ou dois segundos, com a torneira totalmente aberta. Algumas vezes as bolhas persistentes podem ser expelidas por agitação cuidadosa da bureta enquanto se drena o líquido numa pia.

Quando se enche uma bureta com uma nova solução, é bom rinsar a bureta várias vezes com pequenas quantidades da nova solução, descartando cada lavagem. Não é necessário encher totalmente a bureta com a solução de lavagem. Apenas incline a bureta para permitir que toda a sua superfície interna entre em contato com uma pequena quantidade de líquido. Essa mesma técnica de lavagem pode ser aplicada em qualquer frasco (como uma cubeta de espectrofotômetro ou uma pipeta) que possa ser reutilizado sem precisar ser secado.

O *titulador digital* da Fig. 2-7b é mais prático e portátil, porém menos preciso que a bureta de vidro. O titulador digital é especialmente usado para conduzir medidas no campo onde as amostras são coletadas. O contador diz quanto de reagente do cartucho foi liberado pela rotação do botão do pistão. A exatidão de 1% é quase 10 vezes pior do que a exatidão de uma bureta de vidro, mas muitas operações não exigem grande exatidão. A *bureta eletrônica* da Fig. 2-7c representa um desafio das titulações. Essa bureta operada por bateria adapta-se a um frasco de reagente e pode liberar mais de 99,99 mL (mostrado em um leitor digital) em incrementos de 0,01 mL.

A expansão térmica da água e do vidro é discutida na Seção 2-9. Um balão volumétrico feito de Pyrex, Kimax ou outro vidro de baixa expansão pode ser seco com segurança em uma estufa até no máximo 320 °C sem causar dano, embora raramente haja razões para se secar um vidro acima de 150 °C [D. R. Burfield and G. Hefter, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 1054].

2-5 Balões Volumétricos

O **balão volumétrico** é calibrado para conter um volume particular de solução a 20 °C quando a parte inferior do menisco é ajustada no centro do traço de aferição no colo do balão (Fig. 2-10, Tabela 2-3). A maioria dos balões volumétricos traz a marca "TC 20 °C", que significa que o balão foi calibrado *para conter* o volume indicado a 20 °C. (Outros tipos de vidraria podem ser calibrados *para transferir*, "TD", seu volume indicado.) A temperatura do balão e do líquido contido por ele é importante, porque o líquido e o vidro se expandem quando aquecidos.

Para usar um balão volumétrico, primeiro dissolva a massa desejada de reagente no balão por agitação com movimentos de rotação com *menos* líquido que o volume final da solução. Então adicione mais líquido e agite a

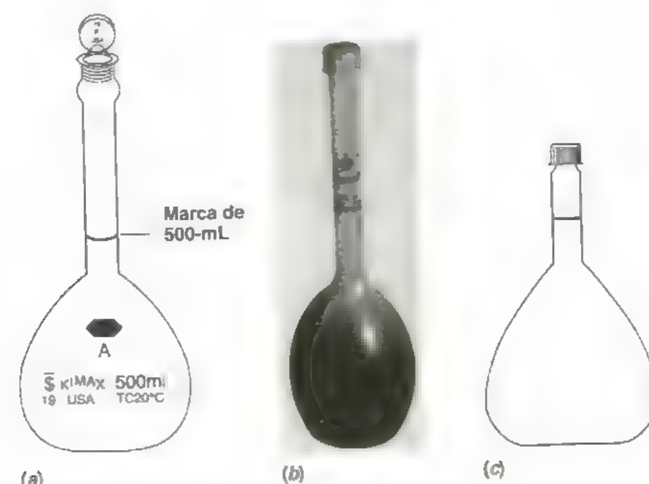


Fig. 2-10 (*a*) Balão volumétrico Classe A de vidro. [Cortesia A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.] (*b*) Balão volumétrico Classe B de plástico polipropileno para análise de traços. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] As tolerâncias para balões de Classe A encontram-se na Tabela 2-3. As tolerâncias para a Classe B são duas vezes maiores que as tolerâncias para a Classe A. (*c*) Balão volumétrico de colo curto com tampa de rosca de Teflon adaptável à balança analítica da Fig. 2-3a. O Teflon protege a tampa de ataque químico.

Tabela 2-3 Tolerância de balões volumétricos Classe A

Capacidade do balão (mL)	Tolerância (mL)
1	± 0,02
2	± 0,02
5	± 0,02
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08
200	± 0,10
250	± 0,12
500	± 0,20
1.000	± 0,30
2.000	± 0,50

solução novamente. Ajuste o volume final com o líquido dentro do balão o mais bem homogeneizado possível. (Quando dois líquidos diferentes são misturados, há geralmente uma pequena variação de volume. O volume total *não* é a soma dos dois volumes que foram misturados. Agitando o líquido no balão quase cheio antes de atingir o seu colo, você minimiza a mudança no volume quando o líquido final é adicionado.) Para melhor controle, adicione as gotas finais de líquido com uma pipeta, e *não com um frasco-lavador*. Finalmente, coloque a tampa com firmeza no lugar e inverta o frasco 20 vezes para garantir a completa homogeinização.

Para ajustar o líquido ao *centro* da marca de aferição do balão volumétrico (ou de uma pipeta, que é calibrada da mesma maneira), olhe ligeiramente *acima* ou *abaixo* da marca de aferição. A marca de aferição não deve ficar alinhada, e deverá descrever uma elipse (Fig. 2-11). Desse modo, coloca-se a parte inferior do menisco exatamente no centro da marca de aferição, se visto da borda.

O vidro é notório por *adsorver* traços de substâncias químicas — especialmente cátions. **Adsorção** significa fixar a superfície. (Em contraste, **absorção** significa reter dentro, como uma esponja retém a água.) Para trabalhos criteriosos, você deverá fazer uma **lavagem ácida** para substituir baixas concentrações de cátions na superfície por H^+. Para fazer isso, deixe o aparelho de vidro previamente limpo de molho em uma solução de HCl 3-6 M (em uma capela) por >1 h. Então enxágüe-o bem com água destilada e finalmente deixe de molho em água destilada. O ácido pode ser reutilizado várias vezes, desde que ele só seja usado para a limpeza de vidraria. O balão volumétrico de polipropileno na Fig. 2-10b é projetado para a análise de traços (concentrações de partes por bilhão) na qual o constituinte pode ser perdido por adsorção na parede de um frasco de vidro.

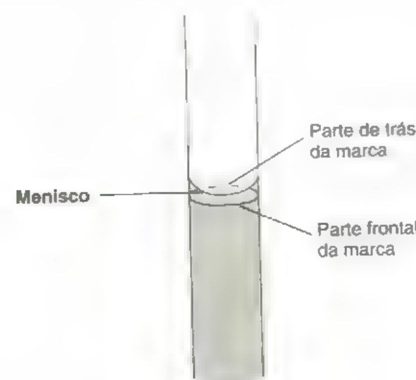


Fig. 2-11 Posição correta do menisco: no centro da elipse formada pelas marcas da frente e de trás do traço de aferição quando visto logo acima ou abaixo. Balões volumétricos e pipetas aferidas são calibrados para essa posição.

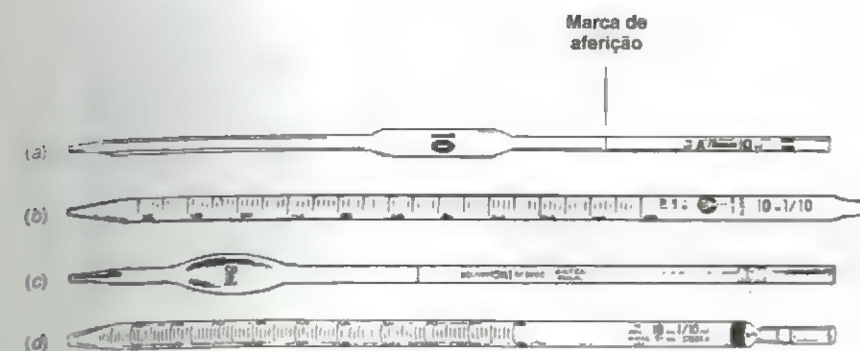


Fig. 2-12 Pipetas comuns: (*a*) aferida; (*b*) graduada (Mohr); (*c*) Ostwald-Folin (sopra-se a última gota); (*d*) sorológica (sopra-se a última gota). [Cortesia A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Tabela 2-4 Tolerância das pipetas de transferência Classe A

Volume (mL)	Tolerância (mL)
0,5	± 0,006
1	± 0,006
2	± 0,006
3	± 0,01
4	± 0,01
5	± 0,01
10	± 0,02
15	± 0,03
20	± 0,03
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08

2-6 Pipetas e Seringas

Pipetas são usadas para transferir volumes conhecidos de líquidos. Os quatro tipos mais comuns são mostrados na Fig. 2-12. A *pipeta de transferência*, é calibrada para transferir um volume fixo. A última gota de líquido não é drenada da pipeta; isto significa permanecer na pipeta. *Ela não deve ser soprada para fora.* A *pipeta de medição* é calibrada para transferir um volume variado, que se determina pela diferença entre os volumes indicados antes e depois da transferência. A pipeta de medição na Fig. 2-12 pode ser utilizada para transferir 5,6 mL, iniciando-se a transferência na marca de 1,0 mL e terminando na marca de 6,6 mL. A *pipeta de Ostwald-Folin* é similar à pipeta de transferência, com a diferença de que a última gota *deverá* ser soprada para fora. *Pipetas sorológicas* são pipetas de medição calibradas do mesmo jeito que anteriormente; a última gota *deve* ser soprada.

A pipeta de transferência é a mais precisa. A tolerância do fabricante para uma pipeta (Tabela 2-4) é a incerteza permitida no volume que é transferido de fato.

Usando uma Pipeta de Transferência

Usando uma pêra de borracha, *e não a sua boca*, sugue o líquido acima da marca de aferição. Descarte um ou dois volumes de líquido para remover traços de reagentes anteriores da pipeta. Após encher a pipeta pela terceira vez, passe a marca de calibração, rapidamente retire a pêra e coloque seu dedo indicador sobre a boca da pipeta. Pressionar a pipeta contra a borda do frasco de onde foi retirado o líquido ajuda a evitar que o líquido escorra enquanto você coloca seu dedo no lugar da pêra de borracha. Limpe o excesso de líquido na parte externa da pipeta com um pano de limpeza. *Toque a ponta da pipeta na parte interna do bécher* e escoe o líquido até que a base do menisco atinja o centro da marca de aferição, como mostrado na Fig. 2-11. A pipeta deverá tocar o bécher durante o escoamento do líquido; desse modo, evita-se que fique alguma gota de líquido suspensa na ponta da pipeta quando o menisco atingir a marca de aferição.

Agora transfira a pipeta para o recipiente desejado e escoe-a *enquanto mantém a ponta da pipeta encostada na parede do recipiente*. Depois que a pipeta terminar de escoar, mantenha-a encostada na parede do recipiente por alguns segundos para se certificar de que todo o líquido escoou. *Não sopre a última gota.* Mantenha a pipeta na vertical para garantir que todo o líquido seja escoado. Quando terminar com a pipeta, ela deverá ser rinsada com água destilada ou colocada de molho em um lava-pipetas até ser lavada. Não deixe secar soluções dentro da pipeta, porque a remoção de depósitos internos é muito difícil.

Micropipetas

Micropipetas (Fig. 2-13) transferem volumes entre 1 e 1.000 µL (1 µL = 10^{-6} L). O líquido é contido em uma ponteira plástica descartável. A exatidão é de 1-2%, e a precisão pode ser tão boa quanto 0,5%. A ponteira de polipropileno é estável para a maioria das soluções aquosas e muitos solventes orgânicos, exceto clorofórmio ($CHCl_3$). A ponteira não é resistente aos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados.

Para usar uma micropipeta, coloque uma ponteira nova apertando-a contra o cilindro. As ponteiras estão contidas em pacotes ou caixas, portanto não toque (e contamine) as pontas com seus dedos. Ajuste o volume desejado com o botão no topo da pipeta. Aperte o pistão até a primeira trava, a qual corresponde ao volume que você selecionou. Mantenha a pipeta *verticalmente*, mergulhe uns 3-5 mm na solução do reagente, e *lentamente* solte o pistão para

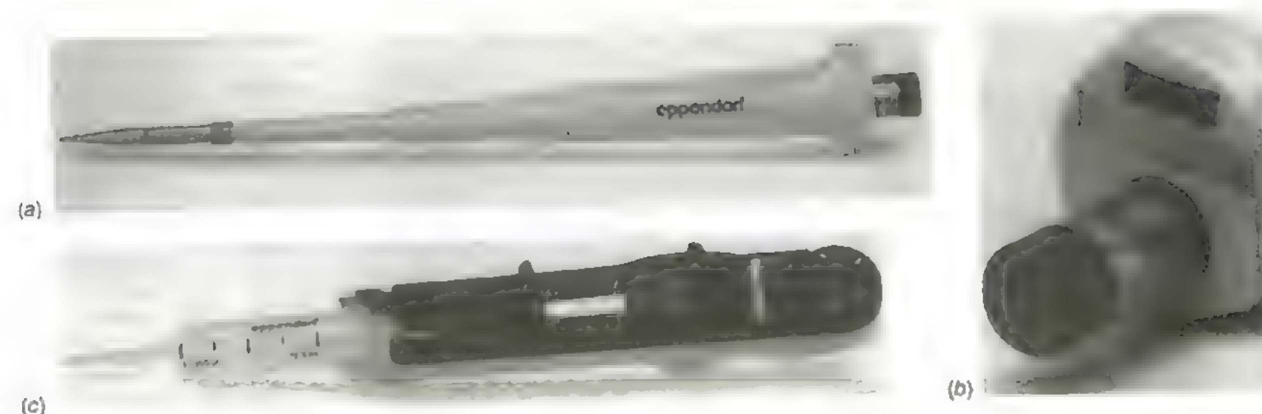


Fig. 2-13 (*a*) Micropipeta com ponteira descartável de plástico. (*b*) Mostrador de seleção de volume de uma micropipeta. (*c*) Pipeta Repeater®, que transfere volumes preestabelecidos entre 10 μL e 5 mL mais de 48 vezes com intervalos de 1 s sem ser recarregada. [Cortesia Brinkman Instruments, Westbury, NY.]

sugar o líquido. Retire a ponteira do líquido, deslizando-a ao longo da parede do recipiente para remover o líquido da parte externa da ponteira. Para liberar o líquido, toque a ponteira da micropipeta na parede do frasco receptor e levemente aperte o pistão até a primeira trava. Após esperar alguns segundos para permitir que o líquido escorra das paredes internas da ponteira, aperte o pistão além da trava para transferir o líquido residual da ponteira. Uma boa maneira de se limpar e rinsar a ponteira nova é encher e desprezar o reagente duas ou três vezes. A ponteira usada deve ser descartada, ou você pode lavá-la bem com água destilada utilizando um frasco lavador e usá-la novamente.

O volume tomado na ponteira depende do ângulo em que a pipeta é mantida e da profundidade da superfície da solução em que se mantém a ponteira durante seu enchimento. Cada pessoa consegue diferenças desprezíveis de precisão e exatidão com uma micropipeta.

Uma *seringa* de microlitro transfere pequenos volumes. Seringas como a que está na Fig. 2-14a são de tamanhos de 1 a 500 μL e possuem uma exatidão* e precisão próximas de 1%. A máquina digital da Fig. 2-14b melhora a precisão e acurácia em 0,5%. Quando usar uma seringa, encha e descarte vários volumes de líquido para lavar as paredes do vidro e remover bolhas de ar da seringa. A agulha metálica é atacada por ácidos fortes e por isso poderá contaminar a solução com ferro.

Uma seringa pode ser usada para transferir uma *massa* conhecida de reagente (pesando a seringa) em vez de usar uma bureta para transferir um *volume* conhecido. A titulação de massa é *mais exata* que uma típica titulação volumétrica.[11]

2-7 Filtração

Em *análise gravimétrica*, mede-se a massa do produto de uma reação para determinar quanto de um constituinte está presente. Precipitados obtidos em análise volumétrica são coletados por filtração, lavados e depois secados. A maioria dos precipitados é coletada em um *funil de vidro sinterizado* (também chamado de cadinho de Gooch); é utilizada uma sucção para acelerar a filtração (Fig. 2-15). A placa porosa de vidro no funil permite que o líquido passe mas retém os sólidos. O funil vazio é primeiramente seco a 110°C e pesado. Após coletar o sólido e secar novamente, o funil e seu conteúdo são pesados novamente para determinar a massa de sólido coletada. O líquido no qual a substância precipita ou cristaliza é chamado de **água-mãe**. O líquido que passa pelo filtro é chamado **filtrado**.

Em alguns procedimentos gravimétricos, a **calcinação** (aquecimento a alta temperatura sobre um bico de Bunsen ou em um forno) é usada para converter um precipitado em um composto de composição conhecida. Por exemplo, o Fe^{3+} precipita como óxido de ferro hidratado, $FeOOH \cdot xH_2O$, com composição variada. A calcinação converte-o em Fe_2O_3 puro antes de ser pesado. Quando um precipitado deve ser calcinado, ele é coletado em um **papel de filtro sem cinzas,** o qual deixa um pequeno resíduo quando queimado.

Para usar o papel de filtro em um funil cônico de vidro, dobre o papel em quartos, um canto é cortado (para permitir uma firme adaptação no funil), e o papel é colocado no funil (Fig. 2-16). O papel deverá adaptar-se confortavelmente e ser molhado com uma pequena quantidade de água destilada. Quando o líquido é despejado no funil, o colo deste deverá ficar cheio com uma coluna de líquido. O peso do líquido no colo do funil ajuda a acelerar a filtração.

**Exatidão* refere-se a diferença entre o volume transferido e o volume desejado. Para uma exatidão máxima, você pode calibrar uma ponteira de pipeta individualmente.[10] *Precisão* refere-se à reprodutibilidade de várias transferências.

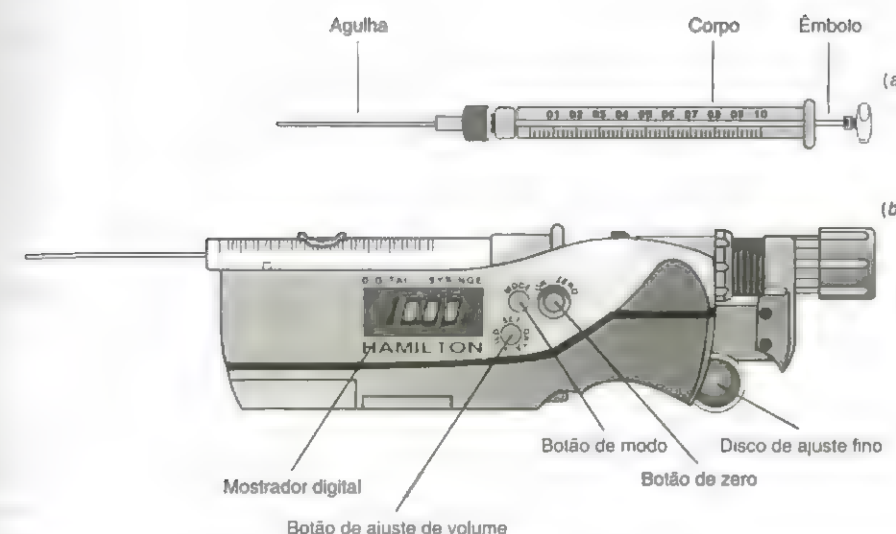


Fig. 2-14 (*a*) Seringa Hamilton com um volume de 1 μL e divisões de 0,01 μL no corpo de vidro. (*b*) Máquina digital para seringas com volumes de 0,5 a 500 μL produz uma exatidão e precisão de 0,5%. [Cortesia Hamilton Co., Reno, NV.]

Para filtrar, o líquido que contém o precipitado suspenso é entornado com o auxílio de um bastão de vidro para dentro do papel de filtro (Fig. 2-17). O bastão ajuda a prevenir que a suspensão escorra pelo lado de fora do bécher. Partículas aderidas ao bécher podem ser desalojadas com um *bastão policial* (bastão de vidro com um pedaço de borracha chato preso a uma de suas pontas) e transferido com um jato de água destilada ou solução de lavagem apropriada contida em um frasco lavador. Partículas que permanecem no bécher podem ser retiradas esfregando-se um pequeno pedaço de papel de filtro umedecido sobre elas e colocado dentro do funil, para ser calcinado junto com o restante do precipitado.

2-8 Secagem

Reagentes, precipitados e vidraria são convenientemente secos em uma estufa a 110°C. (Alguns produtos químicos requerem outras temperaturas.) *Qualquer coisa que você coloque na estufa deve ser etiquetada.* Use um bécher e um vidro-de-relógio (Fig. 2-18) para diminuir a contaminação por sujeira durante a secagem. É uma boa prática cobrir todos os recipientes sobre a bancada para prevenir contaminação.

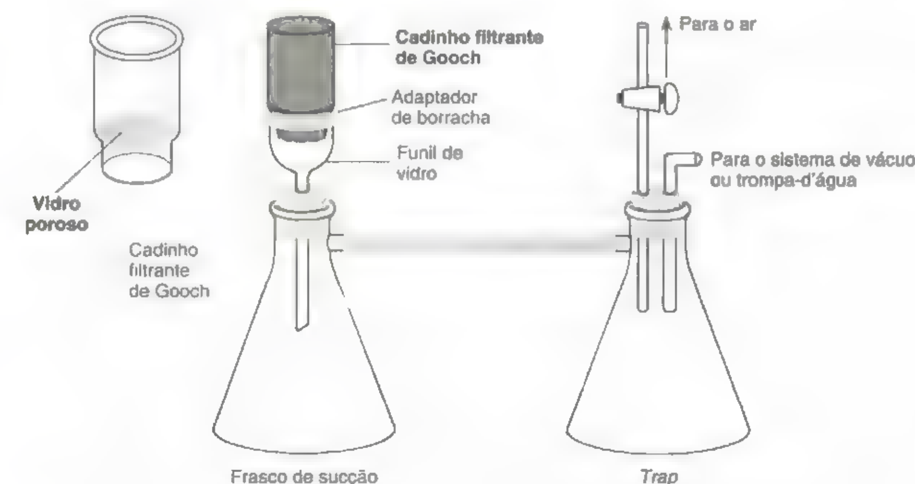


Fig. 2-15 Filtração com um cadinho de Gooch que possui um disco de vidro poroso (*sinterizado*) através do qual o líquido pode passar. Uma sucção pode ser aplicada por um sistema de vácuo ou por um *aspirador* que use um fluxo de água para criar um vácuo (trompa-d'água). O *trap* previne o refluxo da água do aspirador para o frasco de sucção. Alternativamente, o *trap* evita que o líquido no seu frasco de vácuo seja acidentalmente sugado para dentro do seu sistema de vácuo. Usar um *trap* é sempre uma boa idéia, independentemente de qual seja a sua fonte de vácuo.

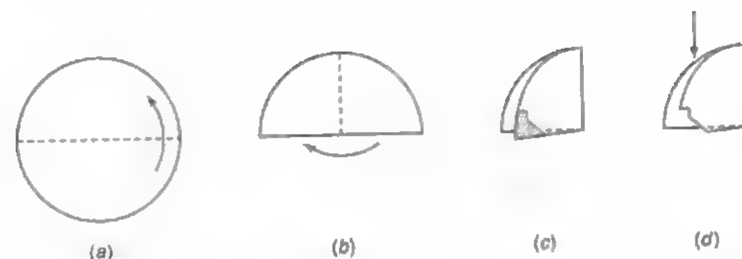


Fig. 2-16 Dobra de papel de filtro para funil cônico. (*a*) Dobre o papel ao meio. (*b*) Então dobre-o ao meio novamente. (*c*) Corte o canto, para acomodar melhor o papel no funil. (*d*) Abra o lado que não foi cortado quando for adaptar o papel ao funil.

A massa de um precipitado gravimétrico é medida pela pesagem de um cadinho filtrante vazio e seco antes do procedimento analítico e pela pesagem do mesmo cadinho cheio com o produto após o procedimento analítico. Para pesar o cadinho vazio, primeiro leve-o a "massa constante" por secagem em estufa por 1 h ou mais e então resfrie-o por 30 min em um dessecador. Quando pesagens sucessivas variarem de ± 0,3 mg, o cadinho atingiu a "massa constante". Um forno de microondas pode ser usado no lugar de uma estufa elétrica para secar reagentes e cadinhos. Tente um aquecimento inicial por um período de 4 min, com aquecimentos subseqüentes de 2 min. Use um tempo de resfriamento de 15 min antes de pesar.

Um **dessecador** (Fig. 2-19) é uma câmara fechada que contém um agente de secagem chamado **dessecante**. A tampa é tratada com graxa para fazer um fechamento hermético. O dessecante é colocado abaixo do disco de porcelana perfurado na parte de baixo do dessecador. Dessecantes comuns são listados em ordem decrescente de eficiência na Tabela 2-5. Outro bom dessecante que não está na tabela é o ácido sulfúrico a $98\%_{pp}$. Após colocar um objeto quente no dessecador, deixe a tampa entreaberta por alguns minutos até que o objeto tenha resfriado um pouco. Essa prática evita que a tampa salte quando o ar interno se aquece. Para abrir um dessecador, escorregue a tampa lateralmente antes de tentar puxá-la.

2-9 Calibração de Vidraria Volumétrica

Para maior exatidão, a vidraria volumétrica deve ser calibrada para medir o volume que é realmente contido ou transferido por uma peça particular de equipamento. Isso é feito pela medição da massa de água transferida ou contida no

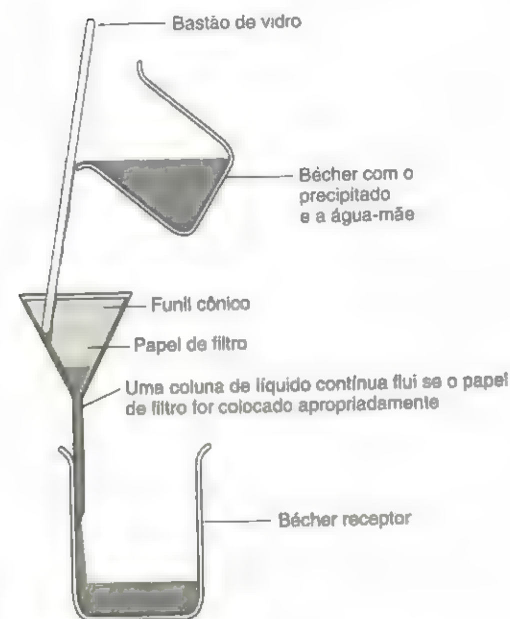


Fig. 2-17 Filtrando um precipitado. O funil cônico é suportado por uma argola de metal presa a um suporte universal (estes dois últimos não estão mostrados na figura).

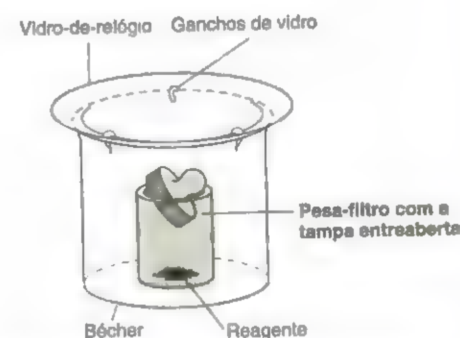


Fig. 2-18 Uso do vidro-de-relógio como cobertura contra poeira enquanto o reagente ou cadinho seca em estufa.

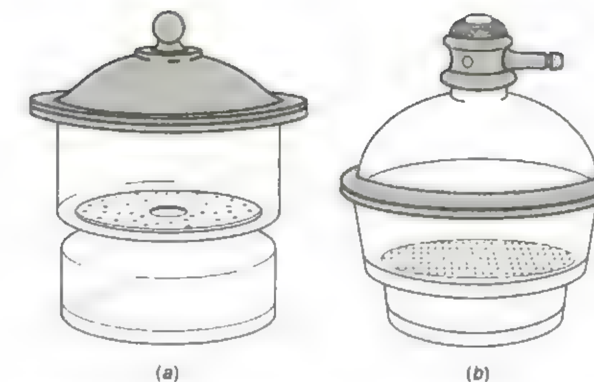


Fig. 2-19 (*a*) Dessecador usual. (*b*) Dessecador a vácuo que pode ser evacuado pela saída lateral na tampa e então selado pela rotação da junta que contém a saída. A secagem é mais eficiente a baixa pressão. [Cortesia A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

recipiente, e usando a densidade da água para converter massa em volume. Por esse meio, você pode determinar, por exemplo, que a sua pipeta particular de 10 mL transfere 10,016 mL, e não 10,000 mL.



Vasos pequenos ou especiais devem ser calibrados com mercúrio, o qual é mais fácil de ser transferido do que a água e é 13,6 vezes mais denso. Não deixe o mercúrio derramar. Ele é tóxico.

Em trabalhos mais cuidadosos se faz necessário levar em conta a expansão térmica das soluções e das vidrarias com a mudança da temperatura. Para esse propósito, você deverá conhecer a temperatura do laboratório no momento em que as soluções são preparadas e também no momento em que são usadas. A Tabela 2-6 mostra que a água pura se expande em torno de 0,02% por grau próximo a 20°C.

Como a concentração de uma solução é proporcional à sua densidade, podemos escrever

Correção para a expansão térmica: $$\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d} \qquad (2\text{-}2)$$

onde c' e d' são a concentração e a densidade à temperatura T', e c e d referentes à temperatura T.

EXEMPLO Efeito da Temperatura na Concentração de uma Solução

Uma solução aquosa a 0,03146 M foi preparada no inverno, quando a temperatura do laboratório era de 17°C. Qual será a molaridade dessa solução em um dia morno, quando a temperatura é de 25°C?

Tabela 2-5 Eficiência de agentes secantes

Agente	Fórmula	Água residual na atmosfera ($\mu g\ H_2O/L$)[a]
Perclorato de magnésio anidro	$Mg(ClO_4)_2$	0,2
"Anidrona"	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 1\text{–}1,5H_2O$	1,5
Óxido de bário	BaO	2,8
Alumina	Al_2O_3	2,9
Pentóxido de fósforo	P_4O_{10}	3,6
Perclorato de lítio anidro	$LiClO_4$	13
Cloreto de cálcio (seco a 127°C)	$CaCl_2$	67
Sulfato de cálcio (Drierite)	$CaSO_4$	67
Sílica gel	SiO_2	70
Ascarite	NaOH em asbestos	93
Hidróxido de sódio	$NaOH$	513
Perclorato de bário	$Ba(ClO_4)_2$	599
Óxido de cálcio	CaO	656
Óxido de magnésio	MgO	753
Hidróxido de potássio	KOH	939

a. Nitrogênio úmido foi passado sobre cada dessecante, e a água remanescente no gás foi condensada e pesada.
FONTE: A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3.ª ed., Nova York: Wiley, 1961, p. 178.

Tabela 2-6 Densidade da água

Temperatura (°C)	Densidade da água (g/mL)	Volume de 1 g de água (mL) À temperatura observada[a]	Corrigida para 20°C[b]
10	0,9997026	1,0014	1,0015
11	0,9996084	1,0015	1,0016
12	0,9995004	1,0016	1,0017
13	0,9993801	1,0017	1,0018
14	0,9992474	1,0018	1,0019
15	0,9991026	1,0020	1,0020
16	0,9989460	1,0021	1,0021
17	0,9987779	1,0023	1,0023
18	0,9985986	1,0025	1,0025
19	0,9984082	1,0027	1,0027
20	0,9982071	1,0029	1,0029
21	0,9979955	1,0031	1,0031
22	0,9977735	1,0033	1,0033
23	0,9975415	1,0035	1,0035
24	0,9972995	1,0038	1,0038
25	0,9970479	1,0040	1,0040
26	0,9967867	1,0043	1,0042
27	0,9965162	1,0046	1,0045
28	0,9962365	1,0048	1,0047
29	0,9959478	1,0051	1,0050
30	0,9956502	1,0054	1,0053

a. Corrigido para a flutuabilidade com a Eq. 2-1.
b. Corrigido pela expansão do vidro de borossilicato (0,0010% K^{-1}).

SOLUÇÃO Presuma que a expansão térmica da solução diluída é igual à expansão térmica da água pura. Então, usando a Eq. 2-2 e as densidades da Tabela 2-6, podemos escrever

$$\frac{c' \text{ a } 25°}{0{,}99705 \text{ g/mL}} = \frac{0{,}03146 \text{ M}}{0{,}99878 \text{ g/mL}} \Rightarrow c' = 0{,}03141 \text{ M}$$

A concentração diminuiu em 0,16%.

O pirex e outros vidros borossilicatos, expandem-se cerca de 0,0010% por grau Celsius próximo à temperatura ambiente. Portanto, se a temperatura de um recipiente for aumentada em 10°C, seu volume aumentará em torno de (10)(0,0010%) = 0,010%. Para todos os trabalhos com exceção dos mais exatos, essa expansão é insignificante.

Suponha que você queira calibrar uma pipeta de transferência de 25 mL. Você deverá primeiro pesar um pesa-filtro, como mostrado na Fig. 2-18, vazio. Então, encha a pipeta até a marca com água destilada, transfira a água para o pesa-filtro e feche-o com a tampa para evitar a evaporação. Pese o pesa-filtro novamente para encontrar a massa de água transferida da pipeta. Finalmente, use a Eq. 2-3 para converter massa em volume.

$$\text{Volume real} = (\text{massa de água}) \times (\text{volume de 1 g de } H_2O \text{ na Tabela 2-6}) \quad (2\text{-}3)$$

EXEMPLO Calibração de Pipeta

Um pesa-filtro vazio pesou 10,313 g. Após enchê-lo com água de uma pipeta de 25 mL, a massa foi de 35,225 g. Se a temperatura do laboratório era de 27°C, encontre o volume de água transferido pela pipeta.

SOLUÇÃO A massa de água é 35,225 − 10,313 = 24,912 g. Da Eq. 2-3 e da penúltima coluna da Tabela 2-6, o volume de água é (24,912 g)(1,0046 mL/g) = 25,027 mL a 27°C. A última coluna na Tabela 2-6 nos diz que volume seria se a pipeta estivesse a 20°C. Essa pipeta transferiria (24,912 g)(1,0045 mL/g) = 25,024 mL a 20°C.

Termos para Compreensão

absorção
adsorção
água-mãe
análise gravimétrica
balão volumétrico
bureta
calcinação
dessecador
dessecante
filtrado
flutuabilidade
higroscópica
lavagem ácida
menisco
papel de filtro sem cinzas
paralaxe
pipeta
tara

Resumo

Segurança requer que você pense antes no que vai fazer, e não faça o que parece perigoso. Saiba como utilizar os equipamentos de segurança como óculos de proteção, capela, guarda-pó, luvas, chuveiro de emergência, lavador de olhos e extintores de incêndio. Produtos químicos devem ser estocados e usados de maneira a minimizar contatos de sólidos, líquidos e vapores com as pessoas. Procedimentos de controle ambiental aceitáveis deverão ser estabelecidos antes de se utilizar qualquer produto químico. Seu caderno de laboratório registra o que você fez e o que observou; ele deve ser compreensível para outras pessoas. Ele também deverá permitir que você repita um experimento da mesma maneira algum tempo depois. Você deverá entender os princípios de operação das balanças eletrônica e mecânica e tratá-las como um equipamento delicado. Correções da flutuabilidade são necessárias para trabalhos precisos. Buretas deverão ser lidas minuciosamente e escoadas lentamente para melhores resultados. Sempre interpole entre as marcas para obter exatidão nas casas decimais além das graduações. Balões volumétricos são usados para preparar soluções com volume conhecido. Pipetas volumétricas transferem volumes fixos; menos exatas, as pipetas graduadas transferem volumes variados. Filtração e coleta de precipitados requerem técnica cuidadosa, e que se faça a secagem de reagentes, precipitados e vidraria em estufa e dessecador. Vidraria volumétrica é calibrada por pesagem de água contida ou transferida pelo recipiente. Em trabalhos mais cuidadosos, a concentração de soluções e volumes dos recipientes deverá ser corrigida para mudanças de temperatura.

Exercícios*

2-A. Qual é a massa real da água se a massa medida na atmosfera é 5,3974 g? Quando você procurar a densidade da água, presuma que a temperatura é **(a)** 15°C e **(b)** 25°C. Considere a densidade do ar como sendo de 0,0012 g/mL e a densidade dos pesos da balança como sendo 8,0 g/mL.

2-B. Uma amostra de óxido férrico (Fe_2O_3, densidade = 5,24 g/mL) obtido da calcinação de um precipitado gravimétrico pesou 0,2961 g na atmosfera. Qual a sua massa real no vácuo?

2-C. Uma solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$) foi determinada por titulação sendo 0,05138 M a 24°C. Qual a molaridade da solução quando a temperatura do laboratório abaixar para 16°C?

2-D. Água foi transferida de uma bureta entre as marcas de 0,12 e 15,78 mL. O volume aparente transferido foi 15,78 − 0,12 = 15,66 mL. Medindo-se no ar à temperatura de 22°C, a massa da água transferida foi de 15,569 g. Qual o verdadeiro volume da água transferida?

Problemas

Segurança e Anotações de Laboratório

2-1. Qual é a regra básica de segurança e qual é a sua responsabilidade em aplicá-la no seu trabalho?

2-2. Agora que você já conhece os aspectos e procedimentos de segurança no seu laboratório, faça uma lista deles.

2-3. No Boxe 2-1, por que o Pb^{2+} é convertido em $PbSiO_3$ antes de ser colocado em um aterro apropriado?

2-4. Explique o que significa cada um dos três números da taxa de perigo para o HCl 37%$_{pp}$ na Fig. 2-2.

2-5. Liste três atributos essenciais de um caderno de laboratório.

Balança Analítica

2-6. Explique os princípios de operação das balanças mecânica e eletrônica.

2-7. Explique por que a correção da flutuabilidade é zero na Fig. 2-6 quando a densidade do objeto pesado é de 8,0 g/mL.

2-8. O pentano (C_5H_{12}) é um líquido com densidade de 0,626 g/mL próximo a 25°C. Use a Eq. 2-1 para encontrar a massa verdadeira do pentano quando a massa pesada no ar é de 14,82 g. Assuma que a densidade do ar é de 0,0012 g/mL e a densidade dos pesos da balança é de 8,0 g/mL.

2-9. Com referência à Fig. 2-6, prediga qual composto a seguir terá a menor porcentagem de correção de flutuabilidade e qual terá a maior.

Substância	Densidade (g/ml)
Ácido acético	1,05
Tetracloreto de carbono	1,59
Enxofre	2,07
Lítio	0,53
Mercúrio	13,6
Dióxido de chumbo	9,4
Chumbo	11,4
Irídio	22,5

* Soluções detalhadas para os exercícios aparecem no final deste livro. As respostas numéricas para os problemas também

2-10. Hidrogenoftalato de potássio é um padrão primário usado para medir a concentração de soluções de NaOH. O volume de NaOH que reage com uma massa conhecida do padrão primário nos diz a concentração do NaOH. Encontre a massa verdadeira de hidrogenoftalato de potássio (densidade = 1,636 g/mL) se a massa aparente pesada no ar é 4,2366 g. Se você não corrigir a massa para flutuabilidade, a molaridade calculada será maior ou menor? De que percentagem?

2-11. Use a equação no Boxe 2-2 para calcular a mudança na freqüência para um cristal de quartzo de 8,1 MHz quando 200 ng de ADN ligam-se ao eletrodo com uma área total de 16 x 10^{-6} m^2.

2-12. **(a)** Use a lei do gás ideal (Problema 1-5) para calcular a densidade (g/mL) do hélio a 20ºC e 1,00 atm.
(b) Encontre a massa real de sódio metálico (densidade = 0,97 g/mL) pesado em um recipiente de borracha com atmosfera de hélio, se a massa aparente foi de 0,823 g e a densidade dos pesos da balança é de 8,0 g/mL.

2-13. **(a)** Qual é a pressão de vapor de água no ar a 20ºC se a umidade é de 42%? A pressão de vapor de água a 20ºC no equilíbrio é de 2.330 Pa. (*Sugestão*: Umidade refere-se à fração de equilíbrio da pressão de vapor de água presente no ar.)
(b) Use a nota 8 no final do capítulo para a densidade do ar (g/mL, não g/L) sob as condições de **(a)** se a pressão barométrica é de 94,0 kPa.
(c) Qual é a massa real de água em **(b)** se a balança indica que 1,0000 g estão presentes (densidade dos pesos da balança = 8,0 g/mL)?

Vidraria e Expansão Térmica

2-14. O que os símbolos "TD" e "TC" significam em vidraria volumétrica?

2-15. Descreva o procedimento para preparar 250,0 mL de K_2SO_4 0,1500 M com um balão volumétrico.

2-16. Quando é preferível usar um balão volumétrico de plástico em vez de um balão volumétrico de vidro mais exato?

2-17. Descreva o procedimento para transferir 5,00 mL de um líquido usando uma pipeta aferida.

2-18. O que é mais exato, uma pipeta aferida ou uma pipeta graduada?

2-19. O que você faz de diferente quando transfere 1,00 mL com uma pipeta sorológica de 1 mL em vez de uma pipeta aferida de 1 mL?

2-20. Qual é o propósito do *trap* na Fig. 2-15? Qual o propósito do vidro-de-relógio na Fig. 2-18?

2-21. Qual o agente secante mais eficiente, drierite ou pentóxido de fósforo?

2-22. Um balão volumétrico de 10 mL vazio pesou 10,2634 g. Quando até a marca de aferição com água destilada e pesado novamente no ar a 20°C, a massa é 20,2144 g. Qual é o volume verdadeiro do balão a 20°C?

2-23. Qual a percentagem de expansão de uma solução aquosa quando aquecida de 15°C a 25°C? Se uma solução 0,5000 M é preparada a 15°C, qual será a sua molaridade a 25°C?

2-24. O volume real de um balão volumétrico de 50 mL é 50,037 mL a 20°C. Que massa medida **(a)** no vácuo e **(b)** no ar a 20°C poderá estar contida no balão?

2-25. Você precisa preparar 500,0 mL de KNO_3 a 1,000 M, a 20°C porém a temperatura do laboratório (e da água) é de 24ºC no momento do preparo. Quantos gramas do sal KNO_3 (densidade = 2,109 g/mL) devem ser dissolvidos no volume de 500,0 mL a 24ºC para que a concentração seja de 1,000 M a 20ºC? Que massa aparente de KNO_3 pesada no ar é requerida?

Notas e Referências

1. Para métodos de melhorar a sensibilidade, veja F. Caruso, E. Rodda, D. N. Furlong, K. Niikura, and Y. Okahata, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2043; e S. Yamaguchi, T. Shimomura, T. Tatsuma, and N. Oyama, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1925.

2. M. A. Armour, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, A64; W. A. Walton, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, A69. G. Lunn and E. B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory* (new York: Wiley, 1994). Veja também *Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories* (1983) e *Prudent Practices for Disposal of Chemicals in Laboratories* (1983), ambos disponíveis pela National Academic Press, 2101 Constitution Avenue N.W., Washington, DC 20418.

3. Um videoteipe intitulado "Quantitative Techniques in Volumetric Analysis" demonstra técnicas básicas de laboartório [J. Zimmerman and J.J. Jacobsen, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 1117].

4. J. Hlavay and G. G. Guilbault, *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1890; Z. Lin, C. M. Yip, I. S. Joseph, and M. D. Ward, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1546. É descrito um cristal de quartzo para uso em soluções aquosas *sem* contatos de eletrodo [T. Nomura, F. Tanaka, T. Yamada e H. Ito, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *243*, 273]. Cristais piezoelétricos também podem ser usados para medir o efeito de massa adsorvida na superfície do cristal com *ondas acústicas superficiais* [D. S. Ballantine, Jr., and H. Wohltjen, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 704A] e *ondas de placas flexíveis* [J. W. Grate, S. W. Wenzel and R. M. White, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1552].Aparelhos de ondas acústicas superficiais possuem o potencial centenas de vezes mais sensíveis por unidade de área que uma microbalança de quartzo.

5. H. M. Fog and B. Rietz, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2634.

6. M. B. Jacobs, R. M. Carter, G. J. Lubrano, and G. G. Guilbault, *Am. Lab.* July 1995, p. 26; R. C. Ebersole and M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8623; S. Borman, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1161A; H. Muramatsu, K. Kajiwara, E. Tamiyua, and I. Karube, *Anal. Chim. Acta* **1986**, *188*, 257.

7. R. Batting and A. G. Williamson, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 51; J. E. Lewis and L. A. Woolf, *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 639; F. F. Cantwell, B Kratochvil, and W. E. Harris, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1010. G. D. Chapman, *Weighing with Electronic Balances*, National Research Council of Canada, Report NRCC 38659 (1996).

8. Densidade do ar (g/L) = $(0{,}003485\ B - 0{,}001318\ V)/T$, onde B é a pressão barométrica (Pa), V é a pressão de vapor da água no ar (Pa) e T é a temperatura do ar (K).

9. Solução de limpeza, que corrói sujeita, graxa, roupa e pele de pessoas, é preparada pela dissolução de 36 g de peroxidissulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$ em um frasco de 2,2 L *sem tampa* de ácido sulfúrico a 98% [H. M. Stahr, W. Hyde, and L. Sigler, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1456A]. Adicione um pouco de peroxidissulfato de amônio semanalmente para manter a capacidade oxidante da solução. Mantenha o frasco sem tampa para evitar explosões causadas pela liberação de gases [P. S. Surdhar, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 310A].

10. B. Kratochvil and N. Motkosky, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1064.

11. W. B. Guenther, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 1097; M. A. Wade, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 467.

Erros Experimentais



[Cortesia 3M Company, St. Paul, MN.]

Alguns erros de laboratório são mais óbvios que outros, mas existem erros associados com cada medida. Não existe uma forma de se medir o "valor real" de alguma coisa. O melhor que podemos fazer em uma análise química é aplicar cuidadosamente uma técnica que a experiência nos garanta ser segura. A repetição diversas vezes de um tipo de medida nos assegura a reprodutibilidade (*precisão*) da medida. Medindo uma mesma quantidade por diferentes métodos ganhamos confiança de nos aproximarmos da "verdade" (*exatidão*), se os resultados estiverem de acordo um com o outro.

CAPÍTULO 3

Erros Experimentais

Suponha que você determine a densidade de um mineral medindo sua massa (4,635 ± 0,002 g) e seu volume (1,13 ± 0,05 mL). Densidade é massa por unidade de volume: 4,635 g/1,13 mL = 4,1018 g/mL. As incertezas nas medidas da massa e do volume são ±0,002 g e ±0,05 mL, mas qual é a incerteza na densidade calculada? E quantos algarismos significativos devem ser usados para a densidade? Este capítulo discute a propagação da incerteza em cálculos laboratoriais.

3-1 Algarismos Significativos

O número de **algarismos significativos** é o número mínimo de dígitos necessário para escrever um dado valor em notação científica sem a perda da exatidão. O número 142,7 possui quatro algarismos significativos, porque pode ser escrito como $1{,}427 \times 10^2$. Se você escreveu $1{,}4270 \times 10^2$, subentendem que conhecia o valor do dígito após 7, o que não é o caso para o número 142,7. O número $1{,}4270 \times 10^2$, possui portanto, cinco algarismos significativos.

O número $6{,}302 \times 10^{-6}$ possui quatro algarismos significativos, porque todos os quatro dígitos são necessários. Caso você escreva o mesmo número como 0,000006302, ele também terá *quatro* algarismos significativos. Os zeros à esquerda do 6 são meros ocupantes de casas decimais. O número 92.500 é ambíguo em relação ao número de algarismos significativos. Ele pode ser representado por uma das seguintes formas:

9,25	$\times 10^4$	3 algarismos significativos
9,250	$\times 10^4$	4 algarismos significativos
9,2500	$\times 10^4$	5 algarismos significativos

É preferível escrever um dos três números acima, em vez de 92.500, para indicar quantos algarismos são realmente conhecidos.

O algarismo zero é significativo quando se encontra (1) no meio de um número ou (2) no final de um número, do lado direito da vírgula decimal.

O último (o mais afastado à direita) algarismo significativo numa quantidade medida terá sempre uma incerteza associada a si. A incerteza mínima deverá ser de ± 1 no último dígito. A escala de um espectrômetro Spectronic 20 está destacada na Fig. 3-1. A agulha mostrada na figura indica um valor de absorvância de 0,234. Dizemos que existem três algarismos significativos porque os números 2 e 3 são completamente certos e o número 4 constitui uma estimativa. O valor pode ser lido como 0,233 ou 0,235 por pessoas diferentes. A transmitância percentual está próxima de 58,3. Por ser a escala de transmitância menor do que a escala de absorvância nesse ponto, há uma maior incerteza no último dígito da transmitância. Uma estimativa razoável da incerteza pode ser 58,3 ± 2. Existem três algarismos significativos no número 58,3.

Em geral, quando se lê a escala de qualquer aparelhagem, deve-se interpolar entre as marcações. Tente estimar o mais próximo do décimo da distância entre duas marcas. Assim, numa bureta de 50 mL, que está graduada a 0,1 mL, leia o nível em cerca de 0,01 mL. Quando usamos uma régua graduada em milímetros, estimamos a distância em cerca de décimo de um milímetro. *Interpolação* é a estimativa de todas as leituras próximas ao décimo da distância entre as divisões da escala.

Há incerteza em qualquer quantidade *medida*, mesmo que o instrumento de medida possua uma leitora digital que não flutue. Quando um medidor de pH indica um pH de 3,51, há uma incerteza no dígito 1 (e possivelmente também no dígito 5). Por contraste, alguns números são exatos — com um número infinito de dígitos significativos não-escritos. Para calcular a altura média de quatro pessoas, você deverá dividir a soma das alturas (a qual é uma quantidade medida com alguma incerteza) pelo número inteiro 4. São exatamente 4 pessoas, e não 4,000 ± 0,002 pessoas!

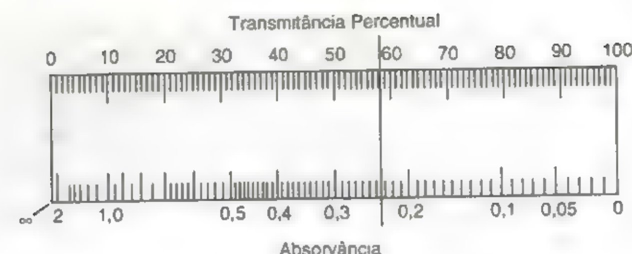


Fig. 3-1 Escala de um espectrômetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic 20. A transmitância percentual é a escala linear e a absorvância é a escala logarítmica.

3-2 Algarismos Significativos em Aritmética

Falaremos agora da questão de quantos dígitos mantidos na resposta após você ter executado operações aritméticas com os seus dados. O arredondamento deve ser feito somente na *resposta final* (não em resultados intermediários), a fim de se evitar erros de arredondamento.

Adição e Subtração

Se os números a serem adicionados ou subtraídos têm igual número de dígitos, a resposta deve ficar com o *mesmo número de casas decimais* do número individual:

$$\begin{array}{r} 1{,}362 \times 10^{-4} \\ +\ 3{,}111 \times 10^{-4} \\ \hline 4{,}473 \times 10^{-4} \end{array}$$

O número de algarismos significativos na resposta pode ser maior ou menor do que o existente na referência original.

$$\begin{array}{r} 5{,}345 \\ +\ 6{,}728 \\ \hline 12{,}073 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 7{,}26 \times 10^{14} \\ -\ 6{,}69 \times 10^{14} \\ \hline 0{,}57 \times 10^{14} \end{array}$$

Se os números a serem adicionados não possuírem o mesmo número de algarismos significativos, estaremos limitados pelo de menor número. Por exemplo, o peso molecular do KrF_2, só se conhece à resposta na segunda casa decimal, porque estamos limitados pelo nosso conhecimento do peso atômico do Kr. Olhe a legenda da tabela periódica no início deste livro. Tenha certeza de que você pode interpretar as incertezas nos pesos atômicos. Para o F e o Kr os pesos atômicos são

F: 18,9984032 ± 0,0000005
Kr: 83,80 ± 0,01

$$\begin{array}{rl} 18{,}9984032 & (F) \\ +\ 18{,}9984032 & (F) \\ +\ \mathbf{83{,}80} & (Kr) \\ \hline \mathbf{121{,}79}\underbrace{68064}_{\text{não-significativos}} & \end{array}$$

O número 121,7968064 deve ser arredondado para 121,80 como resposta final.

Quando se arredonda, deve-se olhar *todos* os dígitos *além* da última casa desejada. No exemplo acima, os dígitos 68064 se situam além da última casa decimal significativa. Como este número é mais do que eqüidistante ao próximo dígito superior, arredondamos o 9 para 10 (isto é, arredondamos para 121,80 em vez de arredondar para 121,79). Se os algarismos não-significativos forem menos do que eqüidistantes, devemos arredondar para baixo. Arredonda-se, por exemplo, 121,7948 corretamente para 121,79.

No caso especial onde o número é exatamente eqüidistante, deve-se arredondar para o dígito *invariável* mais próximo. Assim, 43,55000 é arredondado para 43,6, se pudermos ter apenas três algarismos significativos. Se mantivermos apenas três algarismos significativos, $1{,}425 \times 10^{-9}$ torna-se $1{,}42 \times 10^{-9}$. O número $1{,}42501 \times 10^{-9}$ deve se tornar $1{,}43 \times 10^{-9}$, porque 501 é mais do que eqüidistante ao próximo dígito. O fundamento lógico para o arredondamento para o dígito exato mais próximo consiste em evitar sistematicamente o aumento ou diminuição de resultados por erros de arredondamento. Quando essa regra de arredondamento é aplicada coerentemente, a metade dos arredondamentos será para mais e a outra metade para menos.

Em adições ou subtrações de números expressos em notação científica, todos os números devem primeiro ser convertidos ao mesmo expoente. Para fazer a seguinte adição, por exemplo, devemos escrever

$$\begin{array}{r} 1{,}632 \times 10^{5} \\ +\ 4{,}107 \times 10^{3} \\ +\ 0{,}984 \times 10^{6} \\ \hline \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{rl} 1{,}632 & \times 10^{5} \\ +\ 0{,}04107 & \times 10^{5} \\ +\ \mathbf{9{,}84} & \times 10^{5} \\ \hline \mathbf{11{,}51} & \times 10^{5} \end{array}$$

A soma $11{,}51307 \times 10^5$ é arredondada para $11{,}51 \times 10^5$ porque o número $9{,}84 \times 10^5$ limita-nos em duas casas decimais quando todos os números são expressos como múltiplos de 10^5.

Multiplicação e Divisão

Na multiplicação e divisão, estamos normalmente limitados ao número de dígitos contidos no número com menos algarismos significativos. Por exemplo,

$$\begin{array}{r} 3{,}26 \times 10^{-5} \\ \times\ 1{,}78 \quad\quad \\ \hline 5{,}80 \times 10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{rl} 4{,}3179 & \times 10^{12} \\ \times\ \mathbf{3{,}6} & \times 10^{-19} \\ \hline \mathbf{1{,}6} & \times 10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{r} \mathbf{34{,}60} \\ \div\ 2{,}46287 \\ \hline \mathbf{14{,}05} \end{array}$$

A potência de 10 não influencia em nada o número de algarismos significativos que devem ser mantidos.

Logaritmos e Antilogaritmos

O **logaritmo** na base 10 de n é um número a cujo valor é tal que $n = 10^a$:

Logaritmos de n: $$n = 10^a \Leftrightarrow \log n = a \tag{3-1}$$

Por exemplo, 2 é o logaritmo de 100 porque $100 = 10^2$. O logaritmo de 0,001 é − 3 porque $0{,}001 = 10^{-3}$. Para encontrar o logaritmo de um número com a sua calculadora, digite o número e aperte a função *log*.

Na Eq. 3-1, o número n é dito ser o **antilogaritmo** de a. Isso é, o antilogaritmo de 2 é 100 porque $10^2 = 100$, e o antilogaritmo de − 3 é 0,001 porque $10^{-3} = 0{,}001$. Sua calculadora possui também uma tecla *10^x* ou uma tecla *antilog*. Para encontrar o antilogaritmo de um número, digite-o em sua calculadora e aperte *10^x* (ou *antilog*).

Um logaritmo é composto de uma **característica** e uma **mantissa**. A característica é a parte inteira e a mantissa é a parte decimal:

$$\log 339 = \underbrace{2}_{\substack{\text{Característica}\\=2}}\underbrace{\mathbf{,530}}_{\substack{\textbf{Mantissa}\\\mathbf{=0{,}530}}} \qquad \log 3{,}39 \times 10^{-5} = \underbrace{-4}_{\substack{\text{Característica}\\=-4}}\underbrace{\mathbf{,470}}_{\substack{\textbf{Mantissa}\\\mathbf{=0{,}470}}}$$

O número 339 pode ser escrito como $3{,}39 \times 10^2$. *O número de algarismos na mantissa de log 339 deve ser igual ao número de algarismos significativos existentes em 339.* O logaritmo de 339 é corretamente expresso como 2,530. A *característica*, 2, corresponde ao expoente em $3{,}39 \times 10^2$. (Ver Apêndice A.)

Para comprovar que a terceira casa decimal é a última casa significativa, considere os seguintes resultados:

$$10^{2{,}531} = 340\ (339{,}6)$$
$$10^{2{,}530} = 339\ (338{,}8)$$
$$10^{2{,}529} = 338\ (338{,}1)$$

Os números entre parênteses são os resultados antes do arredondamento para três algarismos. Mudando o expoente em um dígito na terceira casa decimal, muda-se a resposta em um dígito na última (terceira) casa de 339.

Convertendo um logaritmo em seu antilogaritmo, *o número de algarismos significativos no antilogaritmo deve ser igual ao número de algarismos existentes na mantissa.* Assim,

$$\text{antilog}\,(-3\underbrace{\mathbf{,42}}_{\text{2 dígitos}}) = 10^{-3{,}\underbrace{\scriptstyle 42}_{\text{2 dígitos}}} = \underbrace{\mathbf{3{,}8}}_{\text{2 dígitos}} \times 10^{-4}$$

Os exemplos seguintes mostram o uso apropriado de algarismos significativos para logs e antilogs.

$$\log 0{,}001237 = -2{,}\mathbf{9076} \qquad \text{antilog } 4{,}\mathbf{37} = \mathbf{2{,}3} \times 10^4$$
$$\log \mathbf{1237} = 3{,}\mathbf{0924} \qquad 10^{4{,}37} = \mathbf{2{,}3} \times 10^4$$
$$\log \mathbf{3{,}2} = 0{,}\mathbf{51} \qquad 10^{-2{,}600} = \mathbf{2{,}51} \times 10^{-3}$$

3-3 Algarismos Significativos e Gráficos

Quando fizer um gráfico em um computador, considere que o gráfico deve mostrar o comportamento qualitativo dos dados (Fig. 3-2) ou valores precisos. Se alguém utilizar o gráfico (como a curva de calibração na Fig. 3-3) para ler os pontos, eles devem, pelo menos, estar indicados em ambos os lados das escalas horizontal e vertical. Melhor ainda é se houver uma rede de linhas finas perpendiculares e paralelas superpostas no gráfico.

As linhas na planilha do papel gráfico devem ser compatíveis com o número de algarismos significativos das coordenadas. O gráfico na Fig. 3-4a tem linhas moderadas nas quais se colocam os pontos (0,53, 0,65) e (1,08, 1,47). Existem linhas correspondentes a qualquer unidade 0,1, e é fácil estimar a posição da unidade 0,01. O gráfico na Fig. 3-4b é do mesmo tamanho, mas não possui linhas finas suficientes para estimar a posição da unidade 0,01. Você deverá planejar as coordenadas de um gráfico de modo que os dados estejam ocupando a maior extensão possível do papel.

3-4 Tipos de Erro

Toda medida possui uma certa incerteza, a qual é chamada de *erro experimental*. Conclusões podem ser expressas com um alto ou baixo grau de confiança, mas nunca com completa certeza. O erro experimental é classificado como *sistemático* ou *aleatório*.

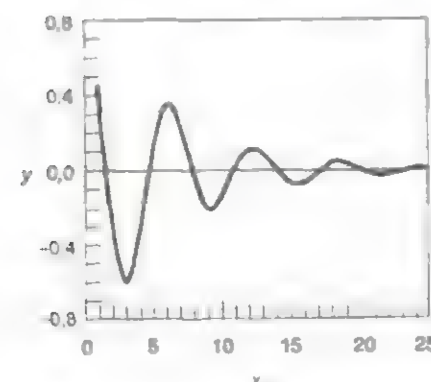


Fig. 3-2 Exemplo de um gráfico cuja intenção é mostrar o comportamento qualitativo da função $y = e$ [illegible] $\cos x$. Não espere ser capaz de ler coordenadas exatas neste gráfico.

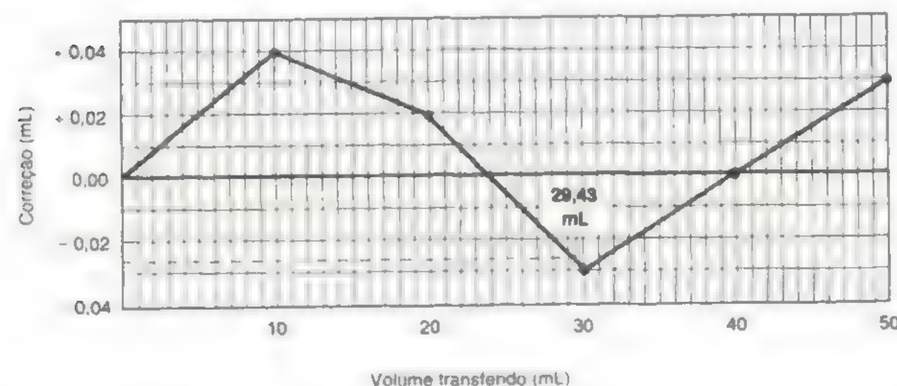
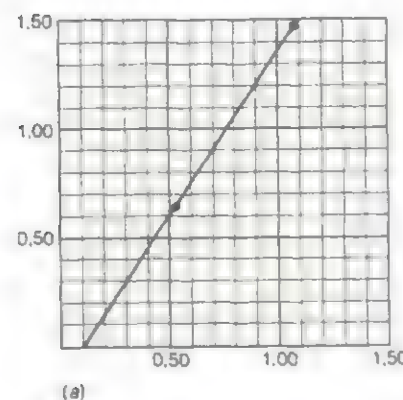


Fig. 3-3 Curva de calibração para uma bureta de 50 mL. O volume transferido pode ser lido próximo a 0,1 mL. Se a leitura de sua bureta é 29,43 mL, você pode encontrar o fator de correção suficientemente exato localizando 29,4 mL no gráfico. O fator de correção na ordenada (eixo dos y) para 29,4 mL na abscissa (eixo dos x) é − 0,03 mL (próximo a 0,01 mL).



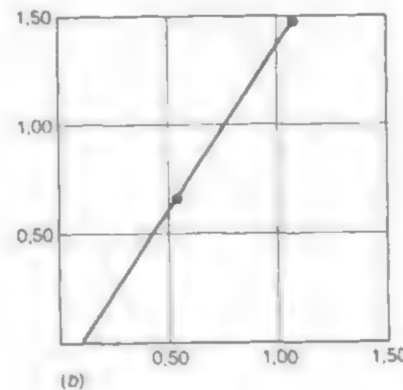


Fig. 3-4 Gráficos demonstrando a escolha das linhas em relação aos algarismos significativos nos dados. O gráfico (b) não possui divisões finas suficientes para permitir plotar os dados que são exatos na casa dos centésimos.

Erro Sistemático

Um **erro sistemático**, também chamado de **erro determinado**, aparece de uma falha no projeto de um experimento ou em uma falha de um equipamento. O erro é reprodutível se você conduzir o experimento várias vezes exatamente da mesma maneira. A princípio, o erro sistemático pode ser descoberto e corrigido, embora isso possa não ser muito fácil.

Por exemplo, o uso de um medidor de pH que foi padronizado incorretamente produz um erro sistemático. Suponha que você pense que o pH do tampão utilizado para padronizar o medidor é 7,00, mas é realmente 7,08. Então todas as suas medidas de pH serão 0,08 unidades de pH menores. Quando você ler um pH de 5,60, o pH real da amostra é 5,68. Esse erro sistemático pode ser descoberto pelo uso de um segundo tampão de pH conhecido para testar o medidor.

Um outro exemplo de erro sistemático envolve a utilização de uma bureta não-calibrada. A tolerância do fabricante para uma bureta de 50 mL classe A é de ± 0,05 mL. Quando você crê que transferiu 29,43 mL, o volume real pode ser algo entre 29,38 e 29,48 mL e ainda estar dentro do limite de tolerância. Uma forma de correção para esse tipo de erro é a construção de uma curva de calibração experimental, como se mostra na Fig. 3-3. Nesse procedimento, transfere-se água destilada de uma bureta para um frasco e faz-se a sua passagem. Determine o volume da água de sua massa usando a Tabela 2-6. A Fig. 3-3 nos diz para aplicar um fator de correção de − 0,03 mL para o valor medido de 29,43 mL. O volume real transferido é 29,43 − 0,03 = 29,40 mL.

Uma característica-chave do erro sistemático é que ele é reprodutível. Para a bureta em questão, o erro é sempre − 0,03 mL quando a leitura da bureta é 29,43 mL. O erro sistemático pode ser sempre positivo em alguma região e sempre negativo em outras. Com cuidado e habilidade, você pode detectar e corrigir um erro sistemático.*

Erro Aleatório

Erro aleatório é também chamado de **erro indeterminado** e resulta dos efeitos de variáveis descontroladas (e possivelmente incontroláveis) nas medidas. Como a denominação sugere, erro aleatório é algumas vezes positivo e outras vezes negativo. Ele está sempre presente, não é corrigido, e é a última limitação na determinação de uma grandeza. Um tipo de erro aleatório está associado à leitura de escala. Diversas pessoas lendo a absorvância ou transmitância na Fig. 3-1 descreveriam uma faixa de valores refletindo suas interpolações subjetivas entre as marcações. Uma pessoa lendo o mesmo instrumento diversas vezes provavelmente também obterá diversas leituras diferentes. Outro tipo de erro indeterminado pode resultar do ruído de um instrumento elétrico. Esse tipo de instabilidade é normalmente aleatório. Flutuações positivas e negativas ocorrem com freqüência praticamente igual e não são completamente eliminadas.

Precisão e Exatidão

Precisão é uma medida da reprodutibilidade de um resultado. Se você medir uma quantidade várias vezes e os valores forem muito próximos uns dos outros, sua medida é precisa. Se os valores variarem muito, sua medida não é muito precisa. **Exatidão** se refere a quão próximo um valor de uma medida está do valor "verdadeiro". Se um padrão conhecido estiver disponível (tal como um Material Padrão de Referência, descrito no Boxe 3-1), exatidão é o seu valor mais próximo do valor conhecido.

O resultado de um experimento pode ser completamente reprodutível, porém errado. Por exemplo, se você comete um erro na preparação de uma solução para uma titulação qualquer, tal solução não deverá ter a concentração desejada. Você pode, então, fazer uma série de titulações altamente reprodutíveis; repetirá, todavia, um resultado incorreto, porque a concentração da solução titulante não era a que você esperava. Em cada caso, dizemos que a precisão dos resultados é excelente mas a exatidão é pequena. Ao contrário, é possível realizar uma série de medidas pouco reprodutíveis agrupadas em torno de um valor correto. Nesse caso, a precisão é pequena mas a exatidão é alta. Um procedimento ideal proporciona tanto precisão como exatidão.

Exatidão é definida como próxima do valor "verdadeiro". A palavra *verdadeiro* está entre aspas porque alguém mediu o valor "verdadeiro", e existe um erro associado a *qualquer* medida. O valor "verdadeiro" é seguramente obtido por um trabalhador experiente utilizando um procedimento muito bem testado. É aconselhável testar o resultado utilizando procedimentos diferentes, porque, mesmo que cada método seja preciso, erros sistemáticos podem levar a pouca conformidade entre os métodos. Uma boa correspondência entre os vários métodos nos proporciona alguma confiança, porém nunca uma comprovação de que os resultados são "exatos".

---

*Formas de detecção de um erro sistemático:

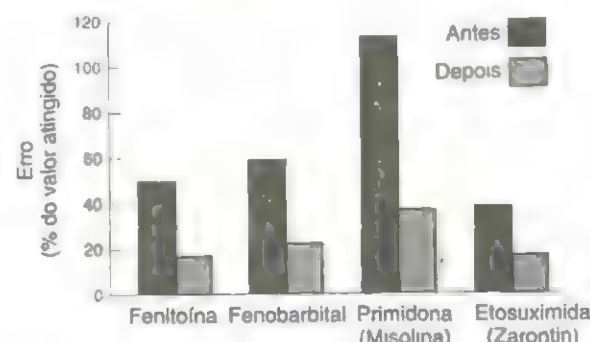
1. Analise as amostras de composição conhecido tais como um Material Padrão de Referência. Seu método deve reproduzir a resposta conhecida. (Ver o Boxe 15-1 como um exemplo.)
2. Analise as amostras em "branco" que não contenham o constituinte a ser analisado. Se obtiver um resultado diferente de zero, o seu método é mais sensível que imagina.
3. Utilize diferentes métodos analíticos para medir a mesma quantidade. Se os resultados não coincidirem, existe um erro associado a um (ou mais) métodos.
4. Amostras do mesmo material podem ser analisadas por pessoas diferentes em laboratórios diferentes (utilizando os mesmos ou diferentes métodos). Divergências além do erro aleatório esperado indicam erros sistemáticos.

Boxe 3-1 Materiais de padrões de referência

Medidas pouco precisas feitas em laboratório podem significar diagnóstico e tratamento médico errados, perda de tempo, energia e materiais desperdiçados, produção de rejeitos e de produtos de risco. A fim de minimizar os erros nas medições ocorridas em laboratório, o U.S. National Institute of Standards and Technology distribuiu mais de 1.000 *padrões de referência*, tais como metais, produtos químicos, borracha, plásticos, materiais técnicos, substâncias radioativas e padrões clínicos e de meio ambiente que podem ser usados para testar a exatidão dos procedimentos analíticos utilizados em diferentes laboratórios.[1]

No tratamento de pacientes com epilepsia, por exemplo, os médicos dependem de testes de laboratório para certificarem-se de que as concentrações de drogas anticonvulsivas no soro sangüíneo estão corretas. Níveis baixos levam à congestão e níveis altos à intoxicação. Testes em espécies idênticas de soro revelaram inaceitáveis diferenças nos resultados entre diferentes laboratórios, de tão grandes que eram. O National Institute of Standards and Technology foi solicitado a desenvolver um padrão de referência com níveis conhecidos de drogas antiepilepsia no soro. O Material de Referência Padrão permitiria que diferentes laboratórios detectassem e corrigissem os erros nos seus procedimentos de ensaio.

Antes da introdução desse material de referência, denominado SRM 900, cinco diferentes laboratórios analisaram amostras idênticas, relacionando uma gama de resultados com erros relativos de 40-110% do valor esperado. O gráfico abaixo mostra que após o SRM 900, a distribuição do erro na análise reduziu-se a 20-40%.



Incerteza Absoluta e Relativa

Incerteza absoluta expressa a margem da incerteza associada a uma medida. Se uma incerteza estimada na leitura de uma bureta calibrada for ± 0,02 mL, chamamos a grandeza ± 0,02 mL de incerteza absoluta associada à leitura. Uma incerteza de ± 0,02 significa que, quando a leitura é 13,33, o valor verdadeiro pode estar em qualquer lugar na faixa de 13,31 a 13,35.

Incerteza relativa é uma expressão que compara o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas associadas. A incerteza relativa da leitura 12,35 ± 0,02 mL de uma bureta é um quociente adimensional.

Incerteza relativa:

$$\text{incerteza relativa} = \frac{\text{incerteza absoluta}}{\text{magnitude da medida}} = \frac{0.02\ \text{mL}}{12.35\ \text{mL}} = 0.002 \quad (3\text{-}2)$$

A incerteza relativa percentual é simplesmente

Incerteza relativa percentual:

$$\text{Incerteza relativa percentual} = 100 \times \text{incerteza relativa} = 100 \times 0.002 = 0.2\% \quad (3\text{-}3)$$

Se a incerteza absoluta na leitura de uma bureta é constante em ±0,02 mL, a incerteza relativa percentual é 0,2% para um volume de 10 mL e 0,1% para um volume de 20 mL.

Se você usa uma bureta de 50 mL, projete sua titulação para requerer 20-40 mL de reagente para produzir uma pequena incerteza relativa de 0,1-0,05%.

3-5 Propagação da Incerteza

Geralmente é possível estimar ou medir o erro aleatório associado a uma medida, como o comprimento de um objeto ou a temperatura de uma solução. A incerteza pode estar baseada na estimativa de com quanta certeza você pode ler um instrumento ou na sua experiência com um método em particular. Quando possível, a incerteza é geralmente expressa como *desvio-padrão* ou como um *intervalo de confiança* (ver também Cap. 4); tais parâmetros estão baseados numa série de medidas repetitivas. A discussão que se segue aplica-se apenas ao erro aleatório; admite-se que qualquer erro sistemático pode ser detectado e corrigido.

Em muitos experimentos é necessário realizar operações aritméticas em diversos números, cada um deles associado a um erro aleatório. A incerteza mais provável no resultado não é simplesmente a soma dos erros individuais, porque muitos deles são provavelmente positivos e outros, negativos. Esperamos algum resultado na supressão de erros.

Adição e Subtração

Suponha que se deseje realizar a seguinte soma, na qual as incertezas experimentais, designadas e_1, e_2 e e_3, estão indicadas entre parênteses.

$$\begin{array}{r} 1.76\ (\pm 0.03) \leftarrow e_1 \\ +1.89\ (\pm 0.02) \leftarrow e_2 \\ -0.59\ (\pm 0.02) \leftarrow e_3 \\ \hline 3.06\ (\pm e_4) \end{array} \quad (3\text{-}4)$$

A resposta aritmética é 3,06; qual, porém, é a incerteza associada a esse resultado?

Para adição e subtração, a incerteza na resposta é obtida das *incertezas absolutas* dos termos individuais como se segue:

Incerteza na adição ou subtração:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \quad (3\text{-}5)$$

Para a soma na Equação 3-4, podemos escrever

$$e_4 = \sqrt{(0.03)^2 + (0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.04_1$$

A incerteza absoluta e_4 é ± 0,04, e podemos escrever a resposta como 3,06 ± 0,04. Embora exista apenas um algarismo significativo na incerteza, podemos escrevê-la inicialmente como $0{,}04_1$, com o primeiro algarismo não-significativo subscrito. A razão para manter um ou mais algarismos não-significativos é evitar a introdução de erros de arredondamento nos cálculos finais através do número $0{,}04_1$. O algarismo não-significativo foi subscrito como um lembrete de onde o último algarismo significativo deve estar na conclusão dos cálculos.

Para encontrar a incerteza percentual relativa na soma da Eq. 3-4, escrevemos

$$\text{Incerteza percentual relativa} = \frac{0.04_1}{3.06} \times 100 = 1._3\%$$

A incerteza, $0{,}04_1$, é $1{,}_3\%$ do resultado, 3,06. O algarismo 3 subscrito em $1{,}_3\%$ não é significativo. É aconselhável retirar os algarismos não-significativos agora e representar o resultado final como

3.06 (±0.04) (incerteza absoluta)
3.06 (±1%) (incerteza relativa)

EXEMPLO Incerteza na Leitura de uma Bureta

O volume transferido por uma bureta é a diferença entre a leitura final e a leitura inicial. Se a incerteza em cada leitura é ±0,02 mL, qual é a incerteza no volume transferido?

SOLUÇÃO Suponha que a leitura inicial seja 0,05 (±0,02) mL e a leitura final seja 17,88 (±0,02) mL. O volume transferido é a diferença.

$$\begin{array}{r} 17.88\ (\pm 0.02) \\ -\ 0.05\ (\pm 0.02) \\ \hline 17.83\ (\pm e) \end{array} \qquad e = \sqrt{0.02^2 + 0.02^2} = 0.02_8 \approx 0.03$$

Desconsiderando as leituras inicial e final, se a incerteza em cada uma é ±0,02 mL, a incerteza no volume transferido é ±0,03 mL.

Multiplicação e Divisão

Para a multiplicação e divisão, converta primeiro todas as incertezas em incertezas relativas percentuais (ou incertezas relativas). Então, calcule o erro do produto ou quociente, como é demonstrado a seguir:

Incerteza na multiplicação ou divisão:

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2} \quad (3\text{-}6)$$

Considere, por exemplo, as seguintes operações:

$$\frac{1{,}76\ (\pm 0{,}03) \times 1{,}89\ (\pm 0{,}02)}{0{,}59\ (\pm 0{,}02)} = 5{,}64 \pm e_4$$

Converta, primeiro, todas as incertezas absolutas em incertezas relativas percentuais.

$$\frac{1{,}76\ (\pm 1{,}_7\%) \times 1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)}{0{,}59\ (\pm 3{,}_4\%)} = 5{,}64 \pm e_4$$

Em seguida, calcule a incerteza relativa da resposta utilizando a Equação 3-6.

$$\%e_4 = \sqrt{(1{,}_7)^2 + (1{,}_1)^2 + (3{,}_4)^2} = 4{,}_0\%$$

A resposta é $5{,}6_4\ (\pm 4{,}_0\%)$.

Para converter a incerteza relativa em incerteza absoluta, calcule $4{,}_0\%$ da resposta.

$$4{,}_0\% \times 5{,}6_4 = 0{,}04_0 \times 5{,}6_4 = 0{,}2_3$$

A resposta é $5{,}6_4\ (\pm 0{,}2_3)$. Finalmente, abandone todos os algarismos que não sejam significativos.

5,6 (±0,2) (incerteza absoluta)

5,6 (±4%) (incerteza relativa)

O denominador do problema original, 0,59, limita a resposta a dois dígitos.*

Operações Mescladas

Agora considere o cálculo contendo subtração e divisão:

$$\frac{[1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02)]}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = 0{,}619_0 \pm\ ?$$

Solucione primeiro a diferença existente no numerador, utilizando incertezas absolutas. Assim

$$1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02) = 1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)$$

porque $\sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}03_6$.

Agora converta em incertezas relativas. Assim

$$\frac{1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = \frac{1{,}17\ (\pm 3{,}_1\%)}{1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)} = 0{,}619_0\ (\pm 3{,}_3\%)$$

porque $\sqrt{(3{,}_1\%)^2 + (1{,}_1\%)^2} = 3{,}_3\%$.

A incerteza relativa no resultado é $3{,}_3\%$. A incerteza absoluta é $0{,}03_3 \times 0{,}619_0 = 0{,}02_0$. A resposta final pode ser escrita como

$0{,}619\ (\pm 0{,}02_0)$ (incerteza absoluta)
$0{,}619\ (\pm 3{,}_3\%)$ (incerteza relativa)

Como a incerteza inicia na 0,01 casa decimal, é razoável arredondar para 0,01 casa decimal:

0,62 (±0,02) (incerteza absoluta)
0,62 (±3%) (incerteza relativa)

A Regra Real para Algarismos Significativos

O primeiro algarismo incerto da resposta é o último algarismo significativo. Por exemplo, no quociente

$$\frac{0{,}002364\ (\pm 0{,}000003)}{0{,}02500\ (\pm 0{,}00005)} = 0{,}0946\ (\pm 0{,}0002)$$

* *Algumas recomendações*: Conserve um ou mais algarismos não-significativos extras até ter acabado todos os seus cálculos. Então arredonde para o número correto de algarismos. Quando estiver armazenando resultados intermediários numa calculadora, mantenha todos os algarismos sem arredondamento.

a incerteza (± 0,0002) ocorre na quarta casa decimal. Então a resposta é corretamente representada com *três* algarismos significativos, embora o número primitivo tenha quatro algarismos. *O primeiro algarismo incerto da resposta é o último algarismo significativo.* O quociente

$$\frac{0{,}002664\ (\pm 0{,}000003)}{0{,}02500\ (\pm 0{,}00005)} = 0{,}1066\ (\pm 0{,}0002)$$

é representado com *quatro* algarismos significativos porque a incerteza ocorre na quarta casa. O quociente

$$\frac{0{,}821\ (\pm 0{,}002)}{0{,}803\ (\pm 0{,}002)} = 1{,}022\ (\pm 0{,}004)$$

é representado com *quatro* algarismos, embora o dividendo e o divisor tenham, cada um, *três* algarismos.

EXEMPLO Algarismos Significativos em Trabalhos de Laboratório

Você preparou uma solução 0,250 M de NH_3 pela diluição de 8,45(±0,04) mL de uma solução de NH_3 a 28,0(±0,5) $\%_{pp}$ [densidade = 0,899(±0,003) g/mL] a 500,0(±0,2) mL. Encontre a incerteza na solução a 0,250 M. O peso molecular do NH_3, 17,0306 g/mol*, possui uma incerteza relativa desprezível para outras incertezas nesse problema.

SOLUÇÃO Para encontrar a incerteza na molaridade, precisamos encontrar a incerteza no número de moles transferidos para o frasco de 500 mL. O reagente concentrado contém 0,899(±0,003) g de solução por mililitro. A percentagem em peso nos diz que o reagente contém 0,280(±0,005) g de NH_3 por grama de solução. Nos cálculos seguintes, retemos os dígitos não-significativos e arredondamos apenas no final.

gramas de NH_3 por mL no reagente concentrado

$$= 0{,}899\ (\pm 0{,}003)\ \frac{\text{g solução}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 0{,}005)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{g solução}}$$

$$= 0{,}899\ (\pm 0{,}334\%)\ \frac{\text{g solução}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 1{,}79\%)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{g solução}}$$

$$= 0{,}2517\ (\pm 1{,}82\%)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{mL}}$$

porque $\sqrt{(0{,}334\%)^2 + (1{,}79\%)^2} = 1{,}82\%$.

A seguir, encontramos o número de moles contidos em 8,45(±0,04) mL de reagente concentrado. A incerteza relativa no volume é 0,04/8,45 = 0,473%.

$$\text{mol } NH_3 = \frac{0{,}2517\ (\pm 1{,}82\%)\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{mL}} \times 8{,}45\ (\pm 0{,}473\%)\ \text{mL}}{17{,}0306\ \frac{\text{g } NH_3}{\text{mol}}}$$

$$= 0{,}1249\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}$$

porque $\sqrt{(1{,}82\%)^2 + (0{,}473\%)^2 + (0\%)^2} = 1{,}88\%$.

Essa quantidade de amônia foi diluída a 0,5000(±0,0002) L. A incerteza relativa no volume final é 0,0002/0,5000 = 0,04%. A molaridade é

$$\frac{\text{mol } NH_3}{\text{L}} = \frac{0{,}1249\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}}{0{,}5000\ (\pm 0{,}04\%)\ \text{L}}$$

$$= 0{,}2498\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{M}$$

* Aqui está como encontramos a incerteza no peso molecular do NH_3:

N: 14,00674 ± 0,00007
H: 1,00794 ± 0,00007
H: 1,00794 ± 0,00007
H: 1,00794 ± 0,00007

NH_3: $17{,}03056 \pm \sqrt{4 \times (0{,}00007^2)}$
$= 17{,}0305_6 \pm 0{,}0001_4$
$= 17{,}0306 \pm 0{,}0001$

porque $\sqrt{(1,88\%)^2 + (0,04\%)^2} = 1,88\%$. A incerteza absoluta é 1,88% de 0,2498 M = 0,0047 M. A incerteza na molaridade é na terceira casa decimal, então nossa resposta final arredondada é

$$[NH_3] = 0,250\ (\pm 0,005)\ M$$

Expoentes e Logaritmos

Para a função $y = x^a$, a incerteza relativa percentual em y ($\%e_y$) é igual a a vezes a incerteza relativa percentual em x ($\%e_x$).

Incerteza para potências e raízes: $$y = x^a \Rightarrow \%e_y = a(\%e_x) \qquad (3\text{-}7)$$

Por exemplo, se $y = \sqrt{x} = x^{1/2}$, uma incerteza de 2% em x produzirá $(\frac{1}{2})(2\%) = 1\%$ de incerteza em y. Se $y = x^3$, uma incerteza de 2% em x conduz a $(3)(2\%) = 6\%$ de incerteza em y.

Se y é o logaritmo na base 10 de x, então a incerteza absoluta em y (e_y) é proporcional à incerteza relativa em x (e_x/x).

Incerteza para logaritmo: $$y = \log x \Rightarrow e_y = \frac{1}{\ln 10}\frac{e_x}{x} \approx 0,43429\frac{e_x}{x} \qquad (3\text{-}8)$$

Não se deve trabalhar com incerteza relativa percentual [$100 \times (e_x/x)$] em cálculos com logs e antilogs, porque um lado da Eq. 3-8 possui incerteza relativa e o outro possui incerteza absoluta.

O **logaritmo natural** (ln) de x é o número y, cujo valor é tal que $x = e^y$, onde e (= 2,71828...) é denominado a base do logaritmo natural. A incerteza absoluta em y é igual à incerteza relativa em x.

Incerteza para logaritmo natural: $$y = \ln x \Rightarrow e_y = \frac{e_x}{x} \qquad (3\text{-}9)$$

Consideremos, agora y = antilog x, o que equivale à mesma coisa que dizer $y = 10^x$. Neste caso, a incerteza relativa em y é proporcional à incerteza absoluta em x.

Incerteza para 10^x: $$y = 10^x \Rightarrow \frac{e_y}{y} = (\ln 10)e_x \approx 2,3026\ e_x \qquad (3\text{-}10)$$

Se $y = e^x$, a incerteza relativa em y se iguala à incerteza absoluta em x.

Incerteza para e^x: $$y = e^x \Rightarrow \frac{e_y}{y} = e_x \qquad (3\text{-}11)$$

A Tabela 3-1 resume as regras para a propagação da incerteza (ver também Apêndice C). Não é necessário memorizar as regras para expoentes, logs e antilogs; porém, deve-se ter a capacidade de utilizá-las.

EXEMPLO Incerteza na Concentração de H^+

Considere a função pH = − log [H^+], onde [H^+] é a concentração de H^+ em moles por litro. Para pH = 5,21 ± 0,03, calcule a concentração de [H^+] e sua incerteza.

SOLUÇÃO Deve-se, de início, resolver a equação pH = − log [H^+] para [H^+]. Se tivermos a igualdade $a = b$, então é verdade que $10^a = 10^b$. Se pH = − log [H^+], então log [H^+] = − pH e $10^{\log[H^+]} (= [H^+]) = 10^{-pH}$. Precisamos encontrar portanto, a incerteza na equação

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-(5,21 \pm 0,03)}$$

Na Tabela 3-1, a função aplicável é $y = 10^x$, na qual $y = [H^+]$ e $x = -(5,21 \pm 0,03)$. Para $y = 10^x$, a tabela demonstra que $e_y/y = 2,3026\ e_x$.

$$\frac{e_y}{y} = 2,3026\ e_x = (2,3026)(0,03) = 0,0691 \qquad (3\text{-}12)$$

A incerteza relativa em y ($= e_y/y$) é 0,0691. Inserindo o valor $y = 10^{-5,21} = 6,17 \times 10^{-6}$ na Eq. 3-12 obtém-se a resposta

$$\frac{e_y}{y} = \frac{e_y}{6,17 \times 10^{-6}} = 0,0691 \Rightarrow e_y = 4,26 \times 10^{-7}$$

A concentração de H^+ é $6,17\ (\pm 0,426) \times 10^{-6} = 6,2\ (\pm 0,4) \times 10^{-6}$ M. Uma incerteza de 0,03 no pH resulta numa incerteza de 6,9% em H^+. Certifique-se de que os dígitos extras estejam mantidos nos resultados intermediários e de que não haja arredondamento até a resposta final.

Tabela 3-1 Resumo das regras para a propagação da incerteza

Função	Incerteza	Função	Incerteza
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = x^a$	$\%e_y = a\ \%e_x$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10}\frac{e_x}{x} \approx 0,43429\frac{e_x}{x}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = 10^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10)\ e_x \approx 2,3026\ e_x$
		$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$

Nota: x representa uma variável e a representa uma constante que não tem incerteza. e_x/x é o erro relativo em x e $\%e_x$ é $100 \times e_x/x$.

Termos para Compreensão

algarismo significativo	erro determinado	incerteza absoluta	logaritmo natural
antilogaritmo	erro indeterminado	incerteza relativa	mantissa
característica	erro sistemático	logaritmo	precisão
erro aleatório	exatidão		

Resumo

O número de algarismos significativos em um valor é o número mínimo necessário para escrever o valor em notação científica. O primeiro dígito incerto é o último algarismo significativo. Na adição e na subtração, o último algarismo significativo é determinado pelo número com a menor quantidade de casas decimais (quando todos os expoentes são iguais). Na multiplicação e na divisão, o número de algarismos geralmente é limitado pelo fator com o menor número de dígitos. O número de algarismos existentes na mantissa do logaritmo de uma grandeza deve ser igual ao número de algarismos significativos dessa grandeza. O erro aleatório (indeterminado) afeta a precisão (reprodutibilidade) de um resultado, enquanto o erro sistemático (determinado) afeta a exatidão (próxima do valor "verdadeiro"). O erro sistemático pode ser descoberto e eliminado por uma pessoa perspicaz, porém alguns erros aleatórios estarão sempre presentes. A propagação da incerteza na adição e na subtração requer incertezas absolutas ($e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2}$), enquanto a multiplicação e a divisão utilizam incertezas relativas ($\%e_3 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2}$) Outras regras sobre a propagação de erros são encontradas na Tabela 3-1, que não implicam memorização, e sim capacidade de uso. Sempre mantenha mais dígitos do que o necessário durante um cálculo e só arredonde para o número apropriado de dígitos no final.

Exercícios

3-A. Escreva cada resposta com um número sensato de algarismos. Encontre a incerteza absoluta e a incerteza relativa percentual de cada resposta.

(a) $[12,41\ (\pm 0,09) \div 4,16\ (\pm 0,01)] \times 7,0682\ (\pm 0,0004) = ?$

(b) $[3,26\ (\pm 0,10) \times 8,47\ (\pm 0,05)] - 0,18\ (\pm 0,06) = ?$

(c) $6,843(\pm 0,008) \times 10^4 \div [2,09(\pm 0,04) - 1,63)(\pm 0,01)] = ?$

(d) $\sqrt{3,24 \pm 0,08} = ?$

(f) $\log(3,24 \pm 0,08) = ?$

(g) $10^{3,24 \pm 0,08} = ?$

3-B. (a) Suponha que você tenha uma garrafa de solução aquosa e que no rótulo esteja escrito "53.4% (±0.4) %pp de NaOH — densidade = 1.52 (±0.01) g/mL.* Quantos mililitros de NaOH 53,4% pp são necessários para o preparo de 2,000 L de NaOH 0,169 M?

(b) Se a incerteza na transferência do NaOH for ± 0,01 mL, calcule a incerteza absoluta da concentração molar (0,169 M). Considere desprezíveis as incertezas no peso molecular do NaOH e no volume final, 2,000 L.

3-C. Considere uma solução com 37,0%(±0,5)%pp de HCl em água. A densidade da solução é 1,18 (±0,01) g/mL. Para se transferir 0,0500 mol de HCl, necessitam-se de 4,18 mL de solução. Se a incerteza que pode ser tolerada em 0,0500 mol é ±2%, de quanto a incerteza absoluta em 4,18 mL pode ser?.
(*Cuidado*: Neste problema você tem de trabalhar inversamente. Você deverá calcular normalmente a incerteza no mol de HCl da incerteza no volume:

$$\text{mol HCl} = \frac{\text{mL solução} \times \frac{\text{g solução}}{\text{mL solução}} \times \frac{\text{g HCl}}{\text{g solução}}}{\frac{\text{g HCl}}{\text{mol HCl}}}$$

Mas, nesse caso, conhecemos a incerteza no mol do HCl (2%), e precisamos encontrar que incerteza no volume da solução induz a incerteza de 2%. A aritmética possui a forma $a = b \times c \times d$, para a qual $\%e_a^2 = \%e_b^2 + \%e_c^2 + \%e_d^2$. Se conhecemos $\%e_a$, $\%e_c$ e $\%e_d$, podemos encontrar $\%e_b$ pela subtração: $\%e_b^2 = \%e_a^2 - \%e_c^2 - \%e_d^2$.)

Problemas

Algarismos Significativos

3-1. Indique quantos algarismos significativos existem em cada um dos seguintes números:
(a) 1,9030 **(b)** 0,03910 **(c)** $1,40 \times 10^4$

3-2. Arredonde cada número como se indica.
(a) 1,2367 para 4 algarismos significativos
(b) 1,2384 para 4 algarismos significativos
(c) 0,1352 para 3 algarismos significativos
(d) 2,051 para 2 algarismos significativos
(e) 2,0050 para 3 algarismos significativos

3-3. Arredonde cada número para três algarismos significativos.
(a) 0,21674 **(b)** 0,2165 **(c)** 0,2165003

3-4. *Escala Vernier.* A figura da página seguinte mostra a escala encontrada em instrumentos como um micrômetro calibrado, utilizado para medições precisas das dimensões de objetos. A escala inferior mostrada na escala de cima é usada para a interpolação entre as marcações na escala superior. No diagrama (a), a leitura (no zero à esquerda da escala inferior) está entre 1,4 e 1,5 na escala superior. Para se encontrar a leitura exata, observe qual marca da escala inferior está alinhada com a marca da escala superior. Já que o 6 da escala inferior está alinhado com a escala superior, a leitura correta é 1,46. Escreva as leituras corretas nos diagramas (b) e (c) e indique quantos algarismos significativos existem em cada leitura.

3-5. Escreva cada resposta com o número correto de dígitos.
(a) $1,021 + 2,69 = 3,711$
(b) $12,3 - 1,63 = 10,67$
(c) $4,34 \times 9,2 = 39,928$
(d) $0,0602 \pm (2,113 \times 10^4) = 2,84903 \times 10^{-6}$
(e) $\log(4,218 \times 10^{12}) = ?$
(f) $\text{antilog}(-3,22) = ?$
(g) $10^{2,384} = ?$

3-6. Utilizando o número correto de algarismos significativos, calcule o peso molecular de (a) $BaCl_2$ e (b) $C_6H_4O_4$.

3-7. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos significativos.
(a) $1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,3000$
(b) $106,9 - 31,4 = 75,5000$
(c) $107,868 - (2,113 \times 10^2) + (5,623 \times 10^3) = 5519,568$
(d) $(26,14/37,62) \times 4,38 = 3,043413$
(e) $(26,14/37,62 \times 10^8) \times (4,38 \times 10^{-2}) = 3,043413 \times 10^{-10}$
(f) $(26,14/3,38) + 4,2 = 11,9337$
(g) $\log(3,98 \times 10^4) = 4,5999$
(h) $10^{-6,31} = 4,89779 \times 10^{-7}$

Tipos de Erro

3-8. Por que utilizamos aspas na palavra *verdadeiro* na assertiva de que a exatidão se refere a quão próximo um valor medido está do valor "verdadeiro"?

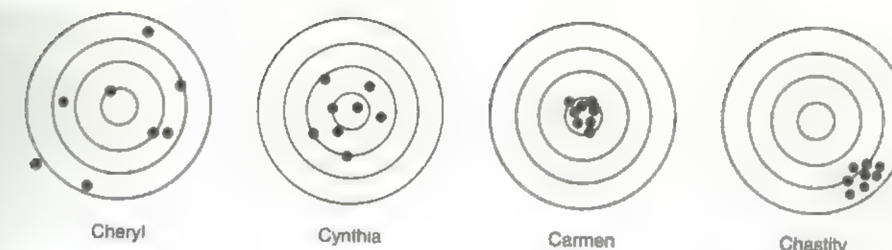
3-9. Explique a diferença entre erro sistemático e erro aleatório.

3-10. Suponha que em uma análise gravimétrica você tenha esquecido de secar o cadinho filtrante antes de coletar o precipitado. Após filtrar, você secou o produto e o cadinho juntos antes de pesá-los. O erro na massa do produto que você anotou é um erro sistemático ou um erro aleatório? Ele é sempre alto ou sempre baixo?

3-11. Cheryl, Cynthia, Carmen e Chastity atiraram nos alvos (ver na figura que se segue) no acampamento Girl Scout. Relacione cada alvo com a descrição apropriada.
(a) exato e preciso
(b) exato porém não preciso
(c) preciso porém não exato
(d) nem preciso e nem exato

3-12. Reescreva o número 3,12356 (± 0,16789%) nas formas de **(a)** número (± incerteza absoluta) e **(b)** número (± incerteza percentual relativa) com o número apropriado de dígitos.





Propagação da Incerteza

3-13. Calcule as incertezas absoluta e percentual relativa e escreva cada resposta com um número sensato de algarismos significativos.
(a) $6,2\ (\pm 0,2) - 4,1\ (\pm 0,1) = ?$
(b) $9,43\ (\pm 0,05) \times 0,016\ (\pm 0,001) = ?$
(c) $[6,2\ (\pm 0,2) - 4,1\ (\pm 0,1)] \div 9,43\ (\pm 0,05) = ?$
(d) $9,43\ (\pm 0,05) \times \{[6,2\ (\pm 0,2) \times 10^{-3}] + [4,1\ (\pm 0,1) \times 10^{-3}]\} = ?$

3-14. Calcule as incertezas absoluta e percentual relativa e escreva cada resposta com um número sensato de algarismos significativos.
(a) $9,23\ (\pm 0,03) + 4,21\ (\pm 0,02) - 3,26\ (\pm 0,06) = ?$
(b) $91,3\ (\pm 1,0) \times 40,3\ (\pm 0,2)/21,1\ (\pm 0,2) = ?$
(c) $[4,97\ (\pm 0,05) - 1,86\ (\pm 0,01)]/21,1\ (\pm 0,2) = ?$
(d) $2,0164\ (\pm 0,0008) + 1,233\ (\pm 0,002) + 4,61\ (\pm 0,01) = ?$
(e) $2,0164\ (\pm 0,0008) \times 10^3 + 1,233\ (\pm 0,002) \times 10^2 + 4,61\ (\pm 0,01) \times 10^1 = ?$
(f) $[3,14\ (\pm 0,05)]^{1/3} = ?$
(g) $\log[3,14\ (\pm 0,05)] = ?$

3-15. Verifique os seguintes cálculos.
(a) $\sqrt{3,1415\ (\pm 0,0011)} = 1,7724_3\ (\pm 0,0003_1)$
(b) $\log[3,1415\ (\pm 0,0011)] = 0,4971_4(\pm 0,0001_5)$
(c) $\text{antilog}[3,1415\ (\pm 0,0011)] = 1,385_2\ (\pm 0,003_5) \times 10^3$
(d) $\ln[3,1415\ (\pm 0,0011)] = 1,1447_0\ (\pm 0,0003_5)$
(e) $\log\left(\frac{\sqrt{0,104\ (\pm 0,006)}}{0,0511\ (\pm 0,0009)}\right) = 0,80_0(\pm 0,01_5)$

3-16. Quando usamos pesos-padrão de Classe 1 (Tabela 2-1) para calibrar sua balança, você precisa colocar exatamente 1 g na balança. É mais exato usar um único peso de 1 g ou a combinação de 500 mg + 200 mg + 200 mg + 100 mg? Compare as incertezas na massa para ambas as escolhas.

3-17. Encontre as incertezas absoluta e relativa no volume de 100 mL transferido com quatro alíquotas de uma pipeta aferida de 25 mL Classe A na Tabela 2-4.

3-18. Expresse o peso molecular (± incerteza) do $C_9H_9O_6N_3$ com o número correto de algarismos significativos. Utilize a tabela periódica do início deste livro para encontrar as incertezas nos pesos atômicos.

3-19. **(a)** Demonstre que o peso-fórmula do NaCl é 58,4425 (±0,0009) g/mol.
(b) Para preparar uma solução de NaCl, você precisa pesar 2,634 (±0,002) g e dissolver a massa em um balão volumétrico cujo volume é 100,00 (±0,08) mL. Calcule a concentração molar da solução resultante, junto com sua incerteza, com o número de algarismos apropriados.

3-20. A constante $\hbar$ (lê-se "*h* barrado") é definida como $h/2\pi$, onde *h* é a constante de Planck $[6,6260755\ (\pm 0,0000040) \times 10^{-34}$ J·s]. Calcule o valor e a incerteza absoluta de $\hbar$. O número 2 é um número inteiro (infinitamente exato) e π também é um número exato. Os primeiros 10 dígitos de π são 3,141592653.

Juntando os Pedaços*

3-21. Considere uma pequena correção feita na Eq. 2-1. Qual é a massa verdadeira, no vácuo, da água pesada a 24 °C no ar se a massa aparente é 1,0346 ± 0,0002 g? Presuma que a densidade do ar seja de 0,0012 ± 0,0001 g/mL e a densidade dos pesos da balança seja 8,0 ±0,5 g/mL. A incerteza na densidade da água na Tabela 2-6 é desprezível em comparação com a incerteza da densidade do ar.

3-22. Doze tabletes dietéticos contendo ferro foram analisados pelo procedimento gravimétrico descrito na Seção 1-4 e a massa final de Fe_2O_3 (PM 159,688) foi de $0,277_4 \pm 0,001_8$ g. Encontre a massa média de Fe por tablete. (As incertezas relativas nos pesos atômicos são pequenas comparadas com a incerteza relativa da massa do Fe_2O_3. Despreze as incertezas nos pesos atômicos neste problema.)

3-23. Podemos medir a concentração de uma solução de HCl (um procedimento chamado *padronização* da solução) pela reação com carbonato de sódio puro: $2H^+ + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + H_2O + CO_2$. Um volume de 27,35 ± 0,04 mL da solução de HCl foi necessário para completar a reação com 0,9674 ± 0,0009 g de Na_2CO_3 (PM 105,989 ± 0,001). Encontre a molaridade da solução de HCl e sua incerteza absoluta.

*Os problemas nessa seção integram assuntos de vários capítulos.

Notas e Referências

1. Um catálogo do Programa de Materiais Padrões de Referência está disponível no endereço: Room 204, Building 202, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. E-mail: SRMINFO@enh.nist.gov.

A Contagem das Minhas Hemácias Está Alta Hoje?



Células vermelhas do sangue (eritrócitos, Er) emaranhadas em filamentos de fibrina (Fi) em um coágulo sangüíneo. Pilhas de eritrócitos em um coágulo são chamadas formação em rolo (Ro). [De R. H. Kardon *Tissues and Organs* (San Francisco: W. H. Freeman, 1978), p. 39.]

Todas as medidas contêm um erro experimental, portanto nunca é possível ter plena certeza de um resultado. Contudo, freqüentemente buscamos respostas para questões como: "A contagem das minhas hemácias está alta hoje?" Se a contagem feita hoje for duas vezes maior do que o habitual, provavelmente ela será maior do que o normal. Mas e se a contagem "maior" não estiver excessivamente acima da contagem "normal"?

Contagem em dias "normais"	Contagem hoje
5,1 5,3 4,8 × 10^6 células / μL 5,4 5,2	5,6 × 10^6 células/μL

O número 5,6 é maior do que os cinco valores normais, mas a variação aleatória nos valores normais pode nos levar a esperar que 5,6 seja observado em vários dias "normais".

Nunca seremos capazes de responder a essa questão com absoluta certeza, mas o estudo das estatísticas permite-nos dizer que hoje o valor está previsto para ser observado em 1 de 20 dias normais. É você quem deve decidir o que fazer com essa informação.

CAPÍTULO 4

Estatística e Planilhas Eletrônicas

Como se ilustrou na página que abre este capítulo, medidas experimentais trazem consigo algumas variações, logo nenhuma conclusão pode ser tirada com absoluta certeza. A estatística nos fornece ferramentas que são capazes de interpretar resultados com grande probabilidade de correção e de rejeitar resultados sem essa condição.[1] Este capítulo discute conceitos básicos da estatística que são muito usados em química analítica. Introduzimos também planilhas eletrônicas como um instrumento para manipulação de dados quantitativos. Planilhas eletrônicas podem ser valiosas para você em muitos casos fora deste curso.

Você pode ignorar toda referência de planilhas eletrônicas e continuar usando este livro sem perda de continuidade. Entretanto, planilhas eletrônicas são muito úteis em muitos campos que recomendamos com veemência e que levam tempo para serem entendidas e usadas.

4-1 Distribuição Gaussiana

Se um experimento é repetido várias vezes, e se os erros são puramente aleatórios, então os resultados tendem a se agrupar simetricamente sobre o valor médio (Fig. 4-1). Quanto mais vezes o experimento for repetido, mais perto os resultados se aproximam de uma curva suave ideal chamada **distribuição gaussiana**. Em geral, não podemos fazer tantas medidas em um experimento de laboratório. Temos mais probabilidade de repetir um experimento 3 a 5 vezes do que 2.000 vezes. Entretanto, de um menor conjunto de resultados, podemos estimar os parâmetros estatísticos que descrevem o conjunto maior. Podemos então fazer estimativas da conduta estatística de um pequeno número de medidas.

Valor Médio e Desvio-Padrão

No caso hipotético da Fig. 4-1, uma fábrica testou o tempo de vida de 4.768 lâmpadas elétricas. O gráfico de barras mostra o número de lâmpadas com um tempo de vida em cada intervalo de 20 horas. A curva suave é a distribuição gaussiana que melhor se ajusta aos dados. Qualquer conjunto finito de dados irá variar ligeiramente conforme a curva gaussiana.

O tempo de vida de lâmpadas e a curva gaussiana correspondente, são caracterizados por dois parâmetros. O **recurso** aritmético, $\bar{x}$ — também chamado de **média aritmética** — é a soma dos valores medidos dividida por n, o número de medidas:

$$\textit{Média:}\ \bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \qquad (4\text{-}1)$$

onde cada x_i é o tempo de vida de uma lâmpada individual. A letra grega maiúscula sigma, Σ, significa somatório: $\Sigma_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + ... + x_n$. Na Fig. 4-1, o valor médio está indicado por uma seta em 845,2 h.

O **desvio-padrão**, s, mede a proximidade dos dados agrupados em torno da média. *Quanto menor for o desvio-padrão, mais perto os dados estarão agrupados em torno da média* (Fig. 4-2).*

$$\textit{Desvio-padrão:}\ s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (4\text{-}2)$$

* Um experimento que produz um pequeno desvio-padrão é mais *preciso* do que um que produz um grande desvio-padrão. Maior *precisão* não implica necessariamente maior *exatidão*, o que significa estar próximo da "verdade".

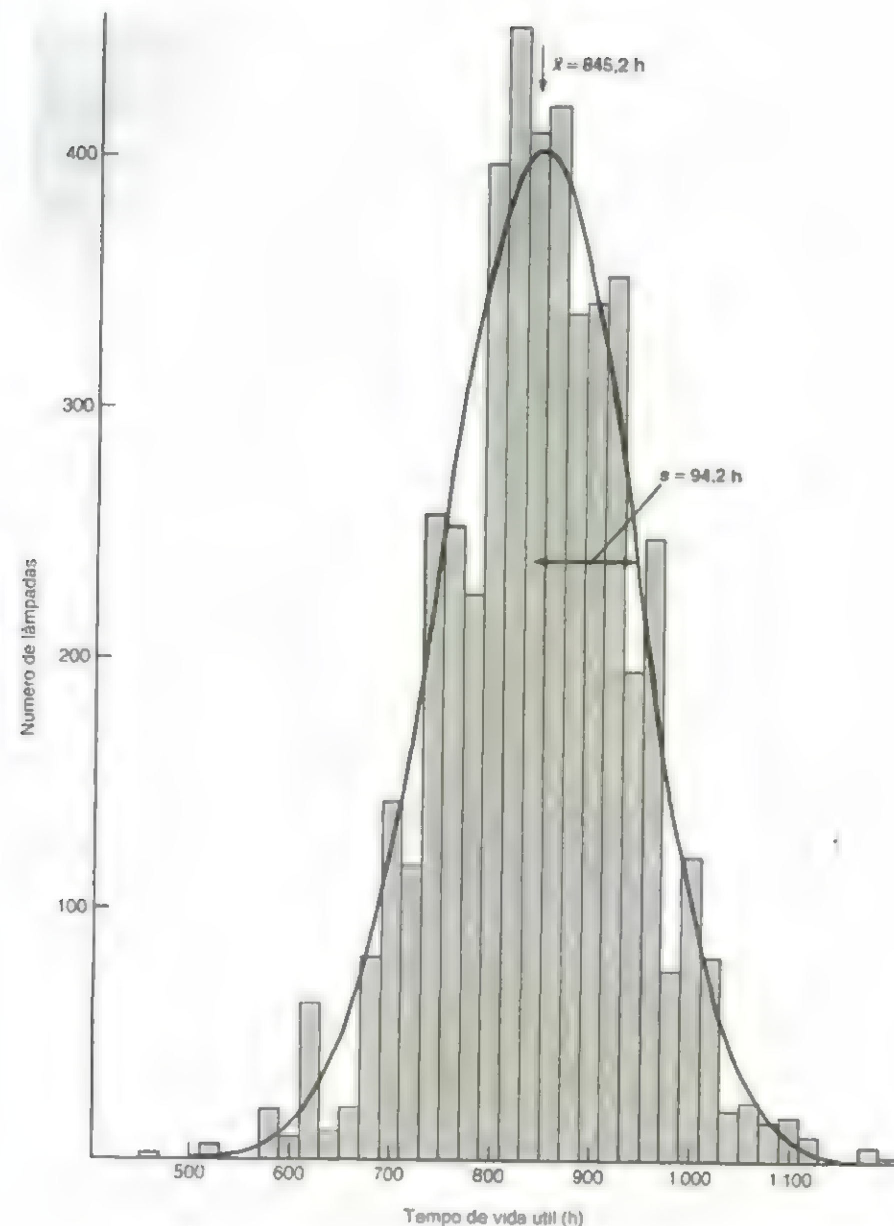


Fig. 4-1 Gráfico de barras e curva gaussiana descrevendo o tempo de vida de um grupo hipotético de lâmpadas elétricas. A curva possui a mesma média aritmética, desvio-padrão e área do gráfico de barras. Qualquer grupo finito de dados, contudo, será diferente da curva campaniforme. Quanto mais medidas um investigador fizer, mais próximo ele estará da curva suave.

Para os dados na Fig. 4-1, $s = 94{,}2$ h. Um conjunto de lâmpadas elétricas contendo um pequeno desvio-padrão nos tempos de vida é fabricado mais uniformemente do que um conjunto com um grande desvio-padrão.

Para um conjunto *infinito* de dados, a média é indicada pela letra grega minúscula mi, μ (a média de população), e o desvio-padrão é escrito com a letra grega minúscula sigma, σ (o desvio-padrão da população). Nunca podemos medir μ e σ, porém os valores de $\bar{x}$ e s aproximam-se de μ e σ com o aumento do número de medidas. Quando o número de medidas aumenta, $\bar{x}$ aproxima-se de μ, *se não existir erro sistemático*.

Os **graus de liberdade** do sistema são dados pela porção $n - 1$ na Eq. 4-2. O quadrado do desvio-padrão é chamado de **variância**. O desvio-padrão é expresso como uma porcentagem do valor médio ($= 100s/\bar{x}$) e é chamado de *desvio-padrão relativo* ou *coeficiente de variação*.

EXEMPLO Média e Desvio-Padrão

Suponha que são efetuadas quatro medidas: 821, 783, 834 e 855. Calcule a média aritmética e o desvio-padrão.

SOLUÇÃO A média é

$$\bar{x} = \frac{821 + 783 + 834 + 855}{4} = 823_{,2}$$

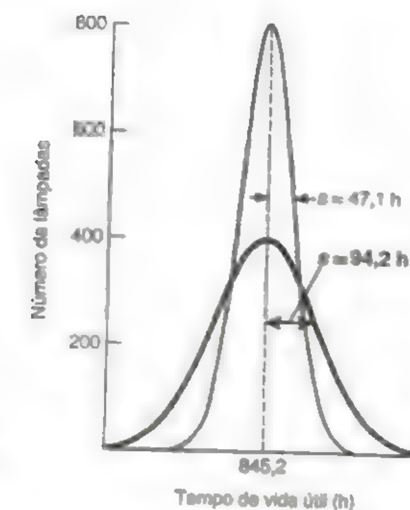


Fig. 4-2 Curvas gaussianas para dois grupos de lâmpadas elétricas, uma contendo o dobro do desvio-padrão da outra. O número de lâmpadas descrito por cada curva é o mesmo.

Para evitar a acumulação de erros de arredondamento, conserve **mais um dígito** para a média aritmética e o desvio-padrão do que os apresentados nos dados originais. O desvio-padrão é

$$s = \sqrt{\frac{(821 - 823{,}2)^2 + (783 - 823{,}2)^2 + (834 - 823{,}2)^2 + (855 - 823{,}2)^2}{(4 - 1)}} = 30_{,3}$$

A média aritmética e o desvio-padrão devem terminar, ambos, na *mesma casa decimal*. Para $\bar{x} = 823_{,2}$, escrevemos $s = 30_{,3}$.

Aprenda a usar o desvio-padrão em sua calculadora e veja que você obtém $s = 30{,}2696...$ Se você obtiver 26,2..., sua calculadora está usando n (em vez de $n - 1$) no denominador da Eq. 4-2. Você pode corrigir isso multiplicando sua resposta por $\sqrt{(n/n-1)}$.

Desvio-padrão e Probabilidade

A fórmula para uma curva gaussiana é

$$\textit{Curva gaussiana: } y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \tag{4-3}$$

onde e (= 2,71828...) é a base do logaritmo natural. Para descrever a curva para um número finito de dados, aproximamos μ de $\bar{x}$ e σ de s. Um gráfico da Eq. 4-3 está mostrado na Fig. 4-3, onde os valores $\sigma = 1$ e $\mu = 0$ são usados para simplificar. O valor máximo de y ocorre para $x = \mu$, e a curva é simétrica aproximadamente $x = \mu$.

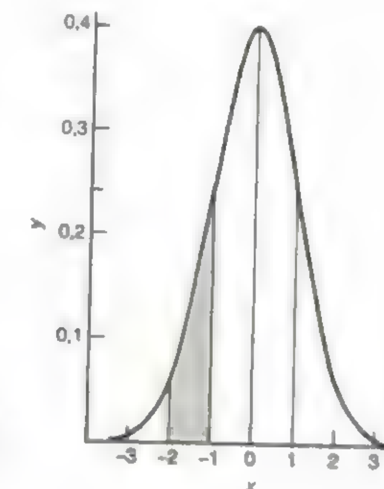


Fig. 4-3 Uma curva gaussiana na qual $\mu = 0$ e $\sigma = 1$. Uma curva gaussiana cuja área é unitária é denominada curva de erros normal. Nesse caso, a ordenada, x, é igual a z, definido como $z = (x - \mu)/\sigma$.

Tabela 4-1 Ordenada e área para a curva normal de erros (gaussiana), $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}$

$\lvert z\rvert$[a]	y	Área[b]	$\lvert z\rvert$	y	Área	$\lvert z\rvert$	y	Área
0,0	0,3989	0,0000	1,4	0,1497	0,4192	2,8	0,0079	0,4974
0,1	0,3970	0,0398	1,5	0,1295	0,4332	2,9	0,0060	0,4981
0,2	0,3910	0,0793	1,6	0,1109	0,4452	**3,0**	**0,0044**	**0,498650**
0,3	0,3814	0,1179	1,7	0,0941	0,4554	3,1	0,0033	0,499032
0,4	0,3683	0,1554	1,8	0,0790	0,4641	3,2	0,0024	0,499313
0,5	0,3521	0,1915	1,9	0,0656	0,4713	3,3	0,0017	0,499517
0,6	0,3332	0,2258	**2,0**	**0,0540**	**0,4773**	3,4	0,0012	0,499663
0,7	0,3123	0,2580	2,1	0,0440	0,4821	3,5	0,0009	0,499767
0,8	0,2897	0,2881	2,2	0,0355	0,4861	3,6	0,0006	0,499841
0,9	0,2661	0,3159	2,3	0,0283	0,4893	3,7	0,0004	0,499904
1,0	**0,2420**	**0,3413**	2,4	0,0224	0,4918	3,8	0,0003	0,499928
1,1	0,2179	0,3643	2,5	0,0175	0,4938	3,9	0,0002	0,499952
1,2	0,1942	0,3849	2,6	0,0136	0,4953	**4,0**	**0,0001**	**0,499968**
1,3	0,1714	0,4032	2,7	0,0104	0,4965			

a. $z = (x - \mu)/\sigma$
b. A área se refere à área entre $z = 0$ e $z =$ o valor na tabela. Assim, a área de $z = 0$ a $z = 1{,}4$ é 0,4192. A área de $z = -0{,}7$ a $z = 0$ é a mesma que de $z = 0$ a $z = 0{,}7$. A área de $z = -0{,}5$ a $z = +0{,}3$ é $(0{,}1915 + 0{,}1179) = 0{,}3094$. A área total entre $z = -\infty$ e $z = +\infty$ é unitária.

É vantajoso expressar os desvios do valor médio em múltiplos do desvio-padrão. Ou seja, transformamos x em z, dado por

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \approx \frac{x - \bar{x}}{s} \tag{4-4}$$

A probabilidade de se medir z numa certa *faixa* é proporcional à *área* desta faixa. Por exemplo, a probabilidade de se observar z entre -2 e -1 é 0,136. Tal probabilidade corresponde à área sombreada na Fig. 4-3. A área sob cada parte da curva gaussiana é dada na Tabela 4-1. Como a soma das probabilidades de todas as medidas é unitária, a área sobre toda a curva de $z = -\infty$ a $z = +\infty$ deve ser unitária. O número $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$ na Eq. 4-3 é denominado *fator de normalização*. Ele garante que a área sob a curva inteira seja unitária. Uma curva gaussiana cuja área seja unitária é denominada *curva de desvio normal*.

EXEMPLO Curva Gaussiana

Suponha que o fabricante das lâmpadas na Fig. 4-1 ofereça a troca grátis da carga de qualquer lâmpada que tenha queimado em menos de 600 h. Quantas lâmpadas devem estar disponíveis para troca?

SOLUÇÃO Precisamos expressar o intervalo desejado em múltiplos do desvio-padrão e então encontrar a área do intervalo na Tabela 4-1. Como $\bar{x} = 845{,}2$ e $s = 94{,}2$, $z = (600 - 845{,}2)/94{,}2 = -2{,}60$. A área sob a curva entre o valor médio e $z = -2{,}60$ é dada como 0,4953 na Tabela 4-1. Como a área total de $-\infty$ ao valor médio é 0,5000, a área de $-\infty$ a $-2{,}60$ deve ser 0,0047. Em outras palavras, a área à esquerda de 600 horas na Fig. 4-1 é somente 0,47% da área total sobre a curva de desvio normal. Prevê-se que somente 0,47% das lâmpadas falharão em menos de 600 horas. Se o fabricante vende 1 milhão de lâmpadas por ano, ele deve fabricar 1.004.700 lâmpadas. Dessa forma, terá lâmpadas suficientes para satisfazer a demanda de troca.

EXEMPLO Área de Interpolação Abaixo da Curva Gaussiana

Que fração das lâmpadas é prevista para ter tempo de vida útil entre 900 e 1.000 h?

SOLUÇÃO *Devemos encontrar a fração da área da curva gaussiana compreendida entre $x = 900$ e $x = 1.000$ h.* Quando $x = 900$, $z = (900 - 845{,}2)/94{,}2 = 0{,}582$. Quando $x = 1.000$, $z = (1.000 - 845{,}2)/94{,}2 = 1{,}643$. A Fig. 4-4 mostra que podemos encontrar a área entre 900 e 1.000 h encontrando primeiro a área de $\bar{x}$ a 1.000 h e depois subtraindo a área de $\bar{x}$ a 900 h.

Usamos a Tabela 4-1 para encontrar a área de $\bar{x}$ a 900 horas ($z = 0{,}582$) como se segue. A área entre o valor médio e $z = 0{,}5$ é 0,1915. A área entre o valor médio de $z = 0{,}6$ é 0,2258. Portanto, a área entre $z = 0{,}5$ e $z = 0{,}6$ é $0{,}2258 - 0{,}1915 = 0{,}0343$. Como $z = 0{,}582$ situa-se a 82% do caminho de $z = 0{,}5$ a 0,6, podemos estimar que o intervalo $z = 0{,}5$ a 0,582 contenha 82% da área do intervalo $z = 0{,}5$ a 0,6. Esse procedimento é chamado de *interpolação linear*.

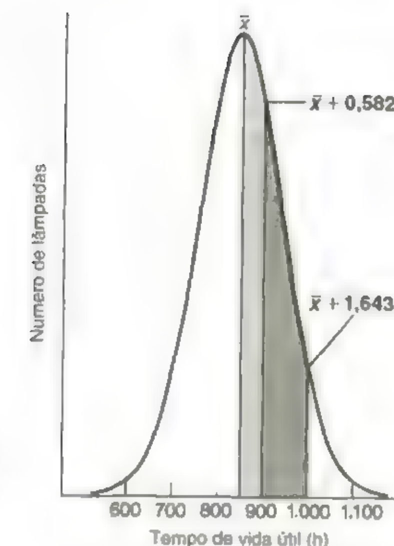


Fig. 4-4 Utilização da curva gaussiana para determinar a fração de lâmpadas com tempo de vida entre 900 e 1.000 horas. Determinamos a área entre $\bar{x}$ e 1.000 h e subtraímos a área de sombreamento claro entre $\bar{x}$ e 900 h.

$$\begin{aligned}
\text{Área entre } z = 0{,}500 \text{ e } z = 0{,}582 &= \underbrace{\left(\frac{0{,}582 - 0{,}500}{0{,}600 - 0{,}500}\right)}_{\substack{\text{Fração do intervalo entre}\\ z = 0{,}5 \text{ e } z = 0{,}6}} \underbrace{(0{,}2258 - 0{,}1915)}_{\substack{\text{Área entre}\\ z = 0{,}5 \text{ e } z = 0{,}6}} \\
&= 0{,}0281 \qquad (4\text{-}5)\\
\text{Área entre } 0 \text{ e } 0{,}582 &= (\text{área entre } 0 \text{ e } 0{,}5) + (\text{área entre } 0{,}5 \text{ e } 0{,}582) \\
&= 0{,}1915 + 0{,}0281 = 0{,}2196
\end{aligned}$$

Para encontrar a área entre $\bar{x}$ e 1.000 h ($z = 1{,}643$), precisamos interpolar entre $z = 1{,}6$ e $z = 1{,}7$:

$$\text{Área entre 0 e } 1{,}643 = 0{,}4496$$

A área entre 900 e 1.000 h é $0{,}4496 - 0{,}2196 = 0{,}2300$. Isto é, 23,00% das lâmpadas estão previstos para um tempo de vida útil entre 900 e 1.000 h.*

O desvio-padrão mede a largura da curva gaussiana. Quanto maior o valor de σ, mais larga será a curva. Em qualquer curva gaussiana, 68,3% da área estão na faixa de $\mu - 1\sigma$ a $\mu + 1\sigma$, ou seja, mais de dois terços das medidas estão previstos para situarem-se dentro do desvio-padrão da média. Também, 95,5% da área situam-se dentro de $\mu \pm 2\sigma$, e 99,7% da área estão dentro de $\mu \pm 3\sigma$. Suponha que você utilize duas técnicas diferentes para determinar a porcentagem de enxofre numa amostra de carvão: o método A apresenta um desvio-padrão de 0,4%, e o método B possui um desvio-padrão de 1,1%. Você pode esperar que aproximadamente dois terços de um grande número de medidas feitas pelo método A estejam dentro de 0,4% da média. Para o método B, dois terços estarão dentro de 1,1% da média.

Variação	Percentagem das medidas
$\mu \pm 1\sigma$	68,3
$\mu \pm 2\sigma$	95,5
$\mu \pm 3\sigma$	99,7

Quanto mais você medir uma quantidade qualquer, mais confiança terá de que o valor médio de suas medidas está próximo da média populacional verdadeira, μ. De fato, a incerteza decresce na proporção de $1/\sqrt{n}$, onde n é o

* Você pode encontrar a área com mais exatidão integrando a Eq. 4-3 com um computador ou calculadora científica. A área integrada entre 900 e 1.000 h é 0,2302, que é próxima do seu valor interpolado.

número de medidas. Você pode diminuir a incerteza da média por um fator de 2 (= $\sqrt{4}$) fazendo 4 vezes mais medidas e por um fator de 3,16 (= $\sqrt{10}$) fazendo 10 vezes mais medidas.

4-2 Intervalos de Confiança

O teste *t* de Student* (ou simplesmente *teste t*) é uma ferramenta estatística utilizada com muita freqüência para representar intervalos de confiança e para a comparação de resultados de experimentos diferentes. É a ferramenta que você pode utilizar para calcular a probabilidade de que sua contagem de hemácias esteja numa certa faixa de dias "normais".

Calculando Intervalos de Confiança

De um número limitado de medidas, não podemos encontrar a média de população real, μ, ou o desvio-padrão verdadeiro, σ. O que podemos determinar são $\bar{x}$ e s, a média de amostras e o desvio-padrão das amostras. O **intervalo de confiança** é uma expressão condicionante de que a média real, μ, provavelmente tem uma posição dentro de uma certa distância da média medida, $\bar{x}$. O intervalo de confiança de μ é dado por

$$\textit{Intervalo de confiança: } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad (4\text{-}6)$$

onde s é o desvio-padrão medido, n é o número de observações e t é o teste t, tomado da Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Valores do teste *t* de Student

	Nível de confiança (%)						
Graus de liberdade	50	90	**95**	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	**12,706**	31,821	63,657	127,32	636,619
2	0,816	2,920	**4,303**	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	**3,182**	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	**2,776**	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	**2,571**	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	**2,447**	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	**2,365**	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	**2,306**	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	**2,262**	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	**2,228**	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	**2,131**	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	**2,086**	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	**2,068**	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	**2,042**	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	**2,021**	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	**2,000**	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	**1,980**	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	**1,960**	2,326	2,576	2,807	3,291

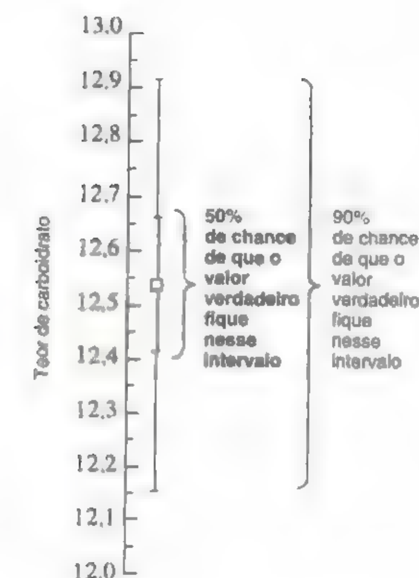
Nota: Nos cálculos dos intervalos de confiança, σ pode ser substituído por s na Eq. 4-6 se você tiver bastante experiência com um método em particular e tiver, portanto, determinado seu desvio-padrão populacional "verdadeiro". Se σ for usado em vez de s, o valor de t a ser utilizado na Eq. 4-6 é o da linha de baixo da Tabela 4-2.

EXEMPLO Calculando Intervalos de Confiança

O teor de carboidrato de uma glicoproteína (uma proteína com açúcares fixados a ela) está determinado como 12,6, 11,9, 13,0, 12,7 e 12,5 g de carboidrato por 100 g de proteína em análises repetidas. Calcule os intervalos de 50% e 90% de confiança para o teor de carboidrato.

SOLUÇÃO Primeiro calcule $\bar{x}$ (= $12{,}5_4$) e s (= $0{,}4_0$) para as cinco medidas. Para o intervalo de 50% de confiança, veja t na Tabela 4-2 sob 50 e através de *quatro* graus de liberdade (graus de liberdade = $n - 1$). O valor de t é 0,741, logo, o intervalo de 50% de confiança é

* "Student" foi o pseudônimo de W. S. Gosset, cujo empregador, Guinness Breweries of Ireland, restringiu as publicações por razões de direito de propriedade. Por causa da importância do trabalho de Gosset, ele teve permissão para publicá-lo (*Biometrika* **1908**, 6, 1), mas sob um nome fictício.



$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(0{,}741)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$$

O intervalo de 90% de confiança é calculado usando-se o valor $t = 2{,}132$ da Tabela 4-2:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(2{,}132)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$$

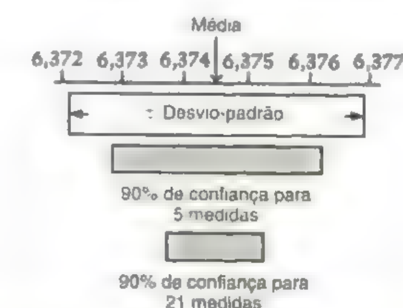
Esses cálculos significam que existe uma chance de 50% de que a média verdadeira, μ, esteja no centro da faixa $12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$ ($12{,}4_1$ a $12{,}6_7$). Existe uma chance de 90% de que μ esteja dentro da faixa $12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$ ($12{,}1_6$ a $12{,}9_2$). À medida que o nível de confiança sobe, a faixa deve aumentar de tamanho.

Intervalos de Confiança como Estimativa da Incerteza Experimental

O Cap. 3 forneceu regras de propagação das incertezas nos cálculos. Por exemplo, se dividirmos a massa por um volume para calcular a densidade, a incerteza na densidade é derivada das incertezas na massa e no volume. A estimativa mais comum da incerteza são o desvio-padrão e o intervalo de confiança.

Suponha que você tenha medido o volume de um recipiente cinco vezes e tenha observado os valores de 6,375, 6,372, 6,374, 6,377 e 6,375 mL. A média aritmética é $\bar{x} = 6{,}374_6$ mL, e o desvio-padrão é $s = 0{,}001_8$ mL. Você pode escolher um intervalo de confiança (tal como 90%) para a estimativa da incerteza. Utilizando a Eq. 4-6 com quatro graus de liberdade, você percebe que 90% do intervalo de confiança são $\pm ts/\sqrt{n} = \pm(2{,}132)(0{,}001_8)/\sqrt{5} = \pm 0{,}001_7$. Por esse critério, a incerteza no volume é $\pm 0{,}001_7$ mL.

Podemos reduzir a incerteza fazendo mais medidas. Se fizermos 21 medidas e tivermos a mesma média e o desvio-padrão, o intervalo de confiança de 90% é reduzido de $\pm 0{,}001_7$ para $\pm ts/\sqrt{n} = (1{,}725)(0{,}001_8)/\sqrt{21} = \pm 0{,}0007$ mL.



Freqüentemente, usamos o desvio-padrão como uma incerteza estimada. Para cinco medidas, descrevemos um volume de $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$ mL. É uma boa prática indicar o número total de medidas, de modo que os intervalos de confiança apropriados podem ser calculados. O significado de $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$ derivado de 25 medidas é diferente do significado de $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$ derivado de 5 medidas.

O Significado de um Intervalo de Confiança

A Fig. 4-5 ilustra o significado dos intervalos de confiança. Um computador escolhe aleatoriamente números de uma população gaussiana com uma média populacional (μ) de 10.000 e um desvio-padrão populacional (σ) de 1.000 na Eq. 4-3. No experimento 1, quatro números foram escolhidos, e sua média e desvio-padrão foram calculados com as Eqs. 4-1 e 4-2. O intervalo de 50% de confiança foi então calculado com a Eq. 4-6, utilizando $t = 0,765$ da Tabela 4-2 (50% de confiança, 3 graus de liberdade). Esse experimento está plotado como o primeiro ponto à esquerda na Fig. 4-5a; o quadrado está centrado no valor médio de 9.526, e a faixa de erros se prolonga do menor limite ao maior limite de intervalo de 50% de confiança (±290). O experimento foi repetido 100 vezes (o computador puxou um total de 400 números) para produzir todos os pontos na Fig. 4-5a. **Cada grupo de quatro números possui médias e intervalos de confiança diferentes.**

O intervalo de 50% de confiança é definido de tal forma que, se repetirmos esse experimento um número infinito de vezes, 50% da faixa de erros na Fig. 4-5a incluirão a média populacional verdadeira de 10.000. Na verdade, eu mesmo fiz o experimento 100 vezes, e 45 das faixas de erro na Fig. 4-5a passaram pela linha horizontal em 10.000.

A Fig. 4-5b mostra o mesmo experimento com o mesmo grupo de números aleatórios; dessa vez, porém, calculou-se o intervalo de 90% de confiança. Para um número infinito de experimentos, podemos esperar que 90% dos intervalos incluam a média populacional de 10.000. Na verdade, 89 de 100 faixas de erro na Fig. 4-5b cruzaram a linha horizontal em 10.000.

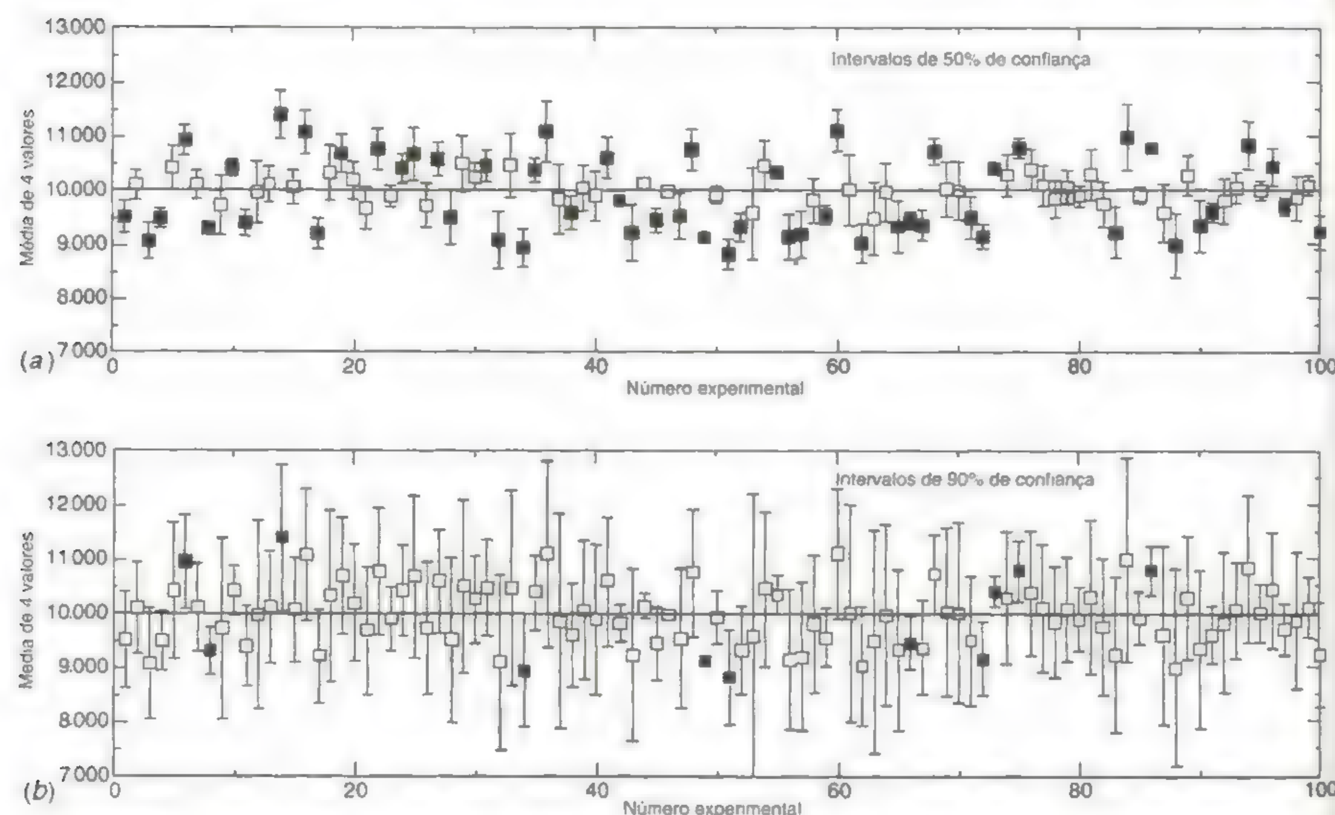


Fig. 4-5 Intervalos de 50% e 90% de confiança para o mesmo conjunto de dados aleatórios. O intervalo de confiança inclui o valor médio (10.000) para os pontos de dados com quadrados abertos e não inclui a média para os pontos de dados com quadrados cheios.

4-3 Comparação de Média com Teste *t*

Um **teste *t*** é usado para comparar um grupo de medidas com outro, a fim de decidir se são ou não diferentes. Arbitrariamente determinamos o nível de probabilidade em 95% para concluir se duas medidas diferem uma da outra. Se ela é menor que uma probabilidade de 95%, então concluiremos que elas não são diferentes entre si. Aqui estão três casos com que devemos lidar de maneiras ligeiramente diferentes:

Caso 1. Medimos uma quantidade várias vezes, obtendo um valor médio e um desvio-padrão. Precisamos comparar nossa resposta com uma resposta conhecida e aceitável. A média não concorda exatamente com a resposta aceitável. Será que nossa resposta medida concorda ou discorda da resposta conhecida "dentro do erro experimental"?

Caso 2. Medimos uma quantidade múltiplas vezes por dois métodos diferentes que fornecem duas respostas diferentes, cada uma com seu desvio-padrão. Os dois resultados concordam entre si "dentro do erro experimental", ou eles discordam?

Caso 3. A amostra 1 é medida uma vez pelo método A e uma vez pelo método B, o qual não fornece exatamente o mesmo resultado. Então uma amostra diferente, designada 2, é também medida uma vez pelo método A e uma vez pelo método B; novamente, os resultados não são exatamente iguais entre si. O procedimento é repetido para *n* amostras diferentes. Os dois métodos concordam entre si "dentro do erro experimental", ou um é sistematicamente diferente do outro?

Caso 1. Comparando um Resultado Medido com um Valor "Conhecido"

Você adquiriu uma amostra de carvão como um Material Padrão de Referência (Boxe 3-1) certificado pelo National Institute of Standards and Technology contendo 3,19%$_{pp}$ de enxofre. Você está testando um novo método analítico para ver se ele pode reproduzir o valor conhecido. Os valores medidos são 3,29, 3,22, 3,30 e 3,23%$_{pp}$ de enxofre, dando uma média de $\bar{x} = 3,26_0$ e um desvio-padrão de $s = 0,04_1$. A sua resposta concorda com a resposta conhecida? Para verificar isso, calcule $t_{calculado}$ com a Eq. 4-7 e compare-o com $t_{tabelado}$ na Tabela 4-2. *Se $t_{calculado}$ é maior que o $t_{tabelado}$ no nível de confiança de 95%, os dois resultados são considerados diferentes.*

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x} - \text{valor conhecido}|}{s}\sqrt{n} \quad (4\text{-}7)$$

A Eq. 4-7 é escrita com valores absolutos de modo que o $t_{calculado}$ seja sempre positivo.

Eis como aplicar a Eq. 4-7 para o experimento do carvão*:

$$t_{calculado} = \frac{|3,26_0 - 3,19|}{0,04_1}\sqrt{4} = 3,4_1$$

Na Tabela 4-2, veja na coluna de confiança de 95% através de $n - 1 = 3$ graus de liberdade para encontrar $t_{tabelado} = 3,182$. Como $t_{calculado}$ (= 3,41) > $t_{tabelado}$ (= 3,182), você pode concluir que seu resultado é diferente do valor conhecido. A chance de que você erre ao concluir que eles são diferentes é <5%*.

Testes estatísticos não nos desobrigam de tomar a decisão de aceitar ou rejeitar uma conclusão. Os testes apenas nos fornecem uma orientação satisfatória das probabilidades. Concluímos que o valor médio da análise do carvão é diferente do valor conhecido. Entretanto, somente com quatro medidas, deveria haver uma maneira de realizar a análise muito mais vezes para conseguir maior nível de confiança para essa conclusão.

Caso 2. Comparando Medidas Repetidas

Podemos utilizar um teste *t* para decidir se dois grupos de medidas repetidas fornecem resultados "idênticos" ou "diferentes", dentro de um nível de confiança determinado. Um exemplo é dado pelo trabalho de Lorde Rayleigh (John W. Strutt), que é hoje lembrado como referência pelas investigações da dispersão da luz, radiação do corpo negro e ondas elásticas em sólidos. Ganhou o Prêmio Nobel em 1904 pela descoberta do gás inerte argônio. Essa descoberta ocorreu quando ele observou uma pequena discrepância entre dois grupos de medidas da densidade do gás nitrogênio.

Na época de Rayleigh, sabia-se que o ar seco era composto por cerca de um quinto de oxigênio e quatro quintos de nitrogênio. Rayleigh retirou todo o oxigênio do ar misturando a amostra de ar com cobre vermelho quente (para obter CuO sólido). Ele então mediu a densidade do gás remanescente coletando-o num volume fixo sob temperatura e pressão constantes. Preparou também o mesmo volume de nitrogênio puro mediante a decomposição química do óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) ou nitrito de amônio ($NH_4^+ NO_2^-$). A Tabela 4-3 e a Fig. 4-6 mostram a massa do gás coletado em cada experiência. A média da massa do gás coletado do ar (2,31011 g) é 0,46% maior do que a média da massa do mesmo volume de gás de fontes químicas (2,29947 g).

Se as medidas de Rayleigh não tivessem sido efetuadas com cuidado, essa diferença poderia ter sido atribuída a erro experimental. Em vez disso, Rayleigh compreendeu que a discrepância ultrapassava sua margem de erro e postulou que o gás coletado do ar era uma mistura de nitrogênio com uma pequena quantidade de um gás pesado, o qual mais tarde ele viu ser o argônio.

Vejamos como utilizar o teste *t* para decidir se o nitrogênio isolado do ar está "significativamente" mais pesado do que o nitrogênio isolado de origens químicas. Neste caso, temos dois grupos de medidas, cada um com sua própria incerteza e nenhum valor "conhecido". Presumimos que o desvio-padrão populacional (σ) para cada método é essencialmente o mesmo.

* Conserve os dígitos nesse cálculo ou você poderá não ter dígitos suficientes para comparar $t_{calculado}$ com o $t_{tabelado}$.
* Os testes estatísticos apenas nos fornecem probabilidades. Eles não nos desobrigam de interpretar nossos resultados.

Tabela 4-3 Massas do gás isolado por Lorde Rayleigh

Do ar (g)	Da decomposição química (g)
2,31017	2,30143
2,30986	2,29890
2,31010	2,29816
2,31001	2,30182
2,31024	2,29869
2,31010	2,29940
2,31028	2,29849
—	2,29889
Média	
2,31011	2,29947
Desvio-padrão	
$0,00014_1$	0,00138

FONTE: R. D. Larsen, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 925.

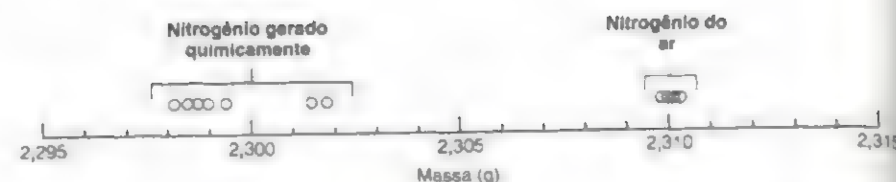


Fig. 4-6 Medidas de Lorde Rayleigh da massa de volumes constantes do gás (em temperatura e pressão constantes) isolado removendo oxigênio do ar ou gerado por decomposição de compostos do nitrogênio. Rayleigh reconheceu que a diferença entre os dois grupos estava fora de seu erro experimental e deduziu que um componente mais pesado, o qual veio a ser o argônio, estava presente no gás isolado do ar.

Para dois grupos de dados consistindo em n_1 e n_2 medidas (com médias de $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$), calculamos um valor de t utilizando a fórmula

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{agrupado}}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \tag{4-8}$$

onde

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{grupo 1}} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{\text{grupo 2}} (x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \tag{4-9}$$

Aqui s_{agrupado} é um desvio-padrão *agrupado* fazendo uso de ambos os grupos de dados. O $t_{\text{calculado}}$ da Eq. 4-8 é comparado com o t na Tabela 4-2 para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. *Se o $t_{\text{calculado}}$ for maior do que o t_{tabelado} no nível de confiança de 95%, os dois resultados são considerados diferentes.*

EXEMPLO O Gás do Ar de Lorde Rayleigh É Mais Denso do que o N_2 Proveniente dos Produtos Químicos?

A massa média do nitrogênio do ar na Tabela 4-3 é $\bar{x}_1 = 2,31011$ g, com um desvio-padrão de $s_1 = 0,00014_1$ (para $n_1 = 7$ medidas). A massa do gás de fontes químicas é $\bar{x}_2 = 2,29947$ g, com $s_2 = 0,00138$ ($n_2 = 8$ medidas).

SOLUÇÃO Para responder a esta questão, calculemos s_{agrupado} a partir da Eq. 4-9:

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{0,00014_1^2(7 - 1) + 0,00138^2(8 - 1)}{7 + 8 - 2}} = 0,00102$$

e $t_{\text{calculado}}$ a partir da Eq. 4-8:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{2,31011 - 2,29947}{0,00102}\sqrt{\frac{7 \cdot 8}{7 + 8}} = 20,2$$

Para 7 + 8 − 2 = 13 graus de liberdade na Tabela 4-2, t_{tabelado} localiza-se entre 2,228 e 2,131 para 95% de confiança. Como $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$, a diferença é significativa. De fato, t_{tabelado} para 99,9% de confiança é ~4,3. A diferença é significativa além do nível de confiança de 99,9%. Nossos olhos não estão nos mentindo na Fig. 4-6: o gás do ar é indubitavelmente mais denso que o N_2 de fontes químicas. Essa observação levou Rayleigh a descobrir um constituinte pesado do ar.

As Eqs. 4-8 e 4-9 pressupõem que o desvio-padrão populacional é o mesmo para ambos os grupos de medidas. Se tal fato não se comprovar, então usamos as equações

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \tag{4-8a}$$

$$\text{Graus de liberdade} = \left\{ \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 + 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 + 1}} \right\} - 2 \tag{4-9a}$$

Para os dados de Rayleigh na Fig. 4-6, desconfiamos de que o desvio-padrão populacional do ar é menor do que aquele oriundo de fontes químicas. Utilizando as Eqs. 4-8a e 4-9a, encontramos $t_{\text{calculado}} = 21,7$ e graus de liberdade = 7,22 ≈ 7. Este valor de $t_{\text{calculado}}$ ainda excede muito os valores encontrados na Tabela 4-2 para 7 graus de liberdade com 95 ou 99,9% de confiança.

Caso 3. Comparando Diferenças Individuais

Neste caso, usamos dois métodos diferentes para fazer medidas simples em várias amostras diferentes. Nenhuma medida pode ser duplicada. Considere o teor de colesterol em seis grupos de plasma de sangue humano medido por duas técnicas diferentes (Tabela 4-4). Cada amostra possui um teor diferente de colesterol. O método B apresenta um resultado menor do que o método A em cinco das seis amostras. O método B é sistematicamente diferente do método A?

Tabela 4-4 Comparação de dois métodos para a medida de colesterol

Amostra de plasma	Teor de colesterol (g/L)		Diferença (d_i)
	Método A	Método B	
1	1,46	1,42	0,04
2	2,22	2,38	−0,16
3	2,84	2,67	0,17
4	1,97	1,80	0,17
5	1,13	1,09	0,04
6	2,35	2,25	0,10
			$\bar{d} = +0,06_0$

Para responder a essa questão, realizaremos um teste t nas *diferenças* individuais entre os resultados para cada amostra:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{d}}{s_d}\sqrt{n} \tag{4-10}$$

onde

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} \tag{4-11}$$

A grandeza $\bar{d}$ é a diferença média entre os métodos A e B, e n é o número de pares de dados (seis, no caso). Para os dados na Tabela 4-4, s_d é

$$s_d = \sqrt{\frac{(0,04 - \bar{d})^2 + (-0,16 - \bar{d})^2 + (0,17 - \bar{d})^2 + (0,17 - \bar{d})^2 + (0,04 - \bar{d})^2 + (0,10 - \bar{d})^2}{6 - 1}}$$
$$= 0,12_2 \quad (\text{usando } \bar{d} = 0,06_0)$$

Colocando s_d na Eq. 4-10 temos

$$t_{\text{calculado}} = \frac{0,06_0}{0,12_2}\sqrt{6} = 1,20$$

Encontramos que $t_{\text{calculado}}$ (1,20) é menor que t_{tabelado} (2,571) listado na Tabela 4-2 para 95% de confiança e 5 graus de liberdade. As duas técnicas *não* são significativamente diferentes no nível de 95% de confiança.

4-4 Gráficos de Controle

Um **gráfico de controle** é uma representação visual dos intervalos de confiança para uma distribuição gaussiana. Na monitorização do controle de qualidade, ele rapidamente nos informa quando uma medida se desvia perigosamente de um *valor pretendido*.

Como exemplo, considere uma vitamina C manufaturada em que o número médio de miligramas de vitamina C por comprimido, designado μ, é o *valor pretendido*. Várias análises feitas por um período de tempo longo nos mos-

Boxe 4-1 A Química Analítica e a Lei

Como uma pessoa que irá processar ou utilizar os resultados analíticos, você deve estar ciente deste aviso publicado em um artigo intitulado "Principles of Environmental Analysis":[2]

> Químicos analíticos sempre devem enfatizar ao público que *a característica mais importante de qualquer resultado obtido de uma ou mais medidas analíticas é uma afirmação adequada de seus intervalos de incerteza.* Advogados geralmente tentam prescindir de incertezas e tentam obter sentenças inequívocas; portanto, um intervalo de incerteza deve ficar claramente definido nos casos que envolvem questões judiciais e/ou processos de execução. Por outro lado, um valor de 1,001 sem uma incerteza especificada, por exemplo, pode ser visto como excedendo legalmente um nível tolerável de 1.

Alguns limites legais não têm qualquer sentido científico. A Emenda Delaney ao U.S. Federal Food, Drug, and Cosmetic Act de 1958 estabelece que "nenhum aditivo [em alimento processado] deve ser considerado seguro se houver suspeita de que induz o câncer quando ingerido por homens ou animais..." Isso significa que nenhum nível detectável de qualquer pesticida carcinogênico (causador de câncer) pode permanecer em alimentos processados, mesmo que o nível esteja bem abaixo daquele que pode causar câncer. A lei foi sancionada numa época em que a sensibilidade dos processos analíticos era relativamente fraca, e assim o limite de detecção era relativamente alto. À medida que os processos analíticos se tornaram mais sensíveis, a capacidade de se detectarem resíduos químicos decresceu de 10^3 para 10^6. Uma concentração que podia ser aceitável em 1965 agora está 10^3 vezes acima do limite legal de 1995, independentemente de haver então alguma evidência de que um nível baixo como esse fosse nocivo. Em 1996, o Congresso americano finalmente mudou a lei para aceitar uma abordagem baseada na saúde para a regulamentação de pesticidas. Pesticidas são permitidos a um nível em que "há razoável certeza de não causarem dano".[3] Para carcinogênicos, o nível permitido provavelmente será determinado em uma concentração que produza menos de um caso de câncer por milhão de pessoas expostas.

tram que o desvio-padrão populacional, σ, está associado ao processo de fabricação. Devemos monitorizar o processo para observar se ele não está muito distante do valor pretendido.

Para o controle de qualidade, 25 comprimidos são retirados da linha de fabricação a cada hora e analisados. Se o teor médio de vitamina C dos 25 comprimidos for $\bar{x}$, 95% do intervalo de confiança são calculados a partir da Eq. 4-6:

$$95\% \text{ de confiança: } \bar{x} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \frac{1{,}960\sigma}{\sqrt{25}}$$

na qual t é tirado da última linha da Tabela 4-2 porque o desvio-padrão populacional verdadeiro, σ, é conhecido a partir de um grande número de medidas.

O valor de t para 95% de confiança encontrado no final da Tabela 4-2 é equivalente ao número de desvios-padrão na distribuição gaussiana (Tabela 4-1) contendo 95% da área sob a curva. A partir da Tabela 4-1, sabemos que 95,5% da área estão contidos dentro de $\pm 2\sigma$ e 99,7% estão contidos dentro de $\pm 3\sigma$.

$$95{,}5\% \text{ de confiança: } \bar{x} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \qquad 99{,}7\% \text{ de confiança: } \bar{x} \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$$

No gráfico de controle da Fig. 4-7, cada ponto mostra o teor médio de vitamina C de 25 comprimidos medidos a cada hora. Os limites $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ são denominados *linhas de advertência*, e os limites $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$ são denominados *linhas de ação*. Esperamos que cerca de 1 medida em 20 (4,5%) esteja nas linhas de advertência, mas que somente 3 medidas em 1.000 (0,3%) estejam nas linhas de ação. É muito pouco provável que observemos duas medidas consecutivas na linha de advertência (probabilidade = 0,045 × 0,045 = 0,0020), de modo que o processo deve ser terminado e examinado sempre que dois níveis de advertência forem encontrados. Uma observação simples no nível de ação pode ser a causa para a paralisação do processo para a separação dos defeitos.

4-5 Teste Q para Dados Incorretos

Algumas vezes um dado é inconsistente com os dados restantes. Você pode usar o **teste *Q*** para ajudá-lo a decidir se conserva ou descarta o dado questionado. Considere os cinco resultados 12,53; 12,56; 12,47; 12,67 e 12,48. É 12,67 um "ponto ruim"? Para aplicar o teste *Q*, organize os dados em ordem crescente de valor e calcule *Q*, definido como

$$Q_{\text{calculado}} = \frac{\text{intervalo}}{\text{variação}} \qquad (4\text{-}12)$$

Intervalo = 0,11

12,47 12,48 12,53 12,56 (12,67) — Valor questionável (muito alto?)

Variação = 0,20

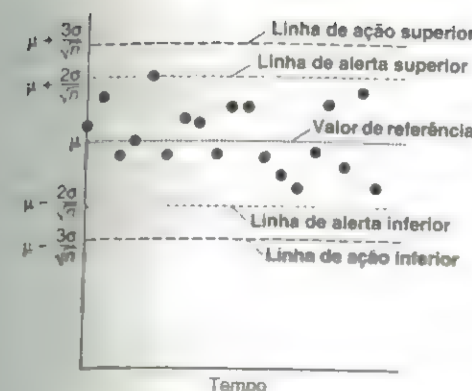


Fig. 4-7 Gráfico de controle para processo de monitorização. Medidas consecutivas na linha de alerta — ou uma simples observação fora da linha de ação — indicam que o processo está fora de controle.

Tabela 4-5 Valores de Q para a rejeição de dados

Q (90% de confiança)[a]	Número de observações
0,76	4
0,64	5
0,56	6
0,51	7
0,47	8
0,44	9
0,41	10

a. Q = intervalo/variação. Se $Q_{\text{calculado}} > Q_{\text{tabelado}}$, o valor na questão pode ser rejeitado com 90% de confiança.

FONTE: R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 636; veja também D. R. Rorabacher, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 139.

A *variação* é a dispersão total dos dados. O *intervalo* é a diferença entre o ponto sendo questionado e o valor mais próximo.

Se $Q_{\text{calculado}} > Q_{\text{tabelado}}$, o ponto sob questão pode ser descartado. Para os números acima, $Q_{\text{calculado}}$ = 0,11/0,20 = 0,55. Na Tabela 4-5, encontramos Q_{tabelado} = 0,64. *Como $Q_{\text{calculado}} < Q_{\text{tabelado}}$, o ponto em questão deve ser conservado.* Há uma chance de mais de 10% de que o valor 12,67 seja um membro da mesma população que os outros quatro números. (A Tabela 4-5 é baseada em 90% de confiança. Se $Q_{\text{calculado}} > Q_{\text{tabelado}}$, descarte o ponto sob questão.)

Algumas pessoas poderão argumentar que você nunca deveria descartar um dado se não souber que houve erro no procedimento que levou a essa medida particular. Outros podem repetir a medida sendo questionada mais algumas vezes para ganhar maior confiança de que uma medida está realmente fora da linha (ou não). A decisão é sua e é subjetiva.

4-6 Planilhas Eletrônicas

Uma planilha eletrônica de um computador é uma ferramenta poderosa para manipulação de dados quantitativos.[4] As planilhas eletrônicas podem nos ajudar a examinar as formas de curvas de titulação e as concentrações de espécies em equilíbrio, que dependem de aritmética. As planilhas eletrônicas nos permitem prontamente conduzir experimentos de simulação nos quais investigamos os efeitos de um ácido mais forte, uma temperatura mais alta, uma força iônica diferente e assim por diante. As planilhas eletrônicas nos permitem fazer um gráfico de nossos resultados ou transferir nossos dados para um programa gráfico. *Os gráficos são essenciais para se entenderem as relações quantitativas.*

Qualquer programa de planilha eletrônica é apropriado para os exercícios deste livro. Nossas instruções específicas se aplicam ao Microsoft Excel. Você precisará de instruções para o seu software, mas elas não serão muito diferentes das que estão neste livro. Embora este livro possa ser utilizado sem perda de continuidade se você pular os exercícios de planilha eletrônica, eles enriquecerão sua compreensão da química analítica e proporcionarão uma valiosa ferramenta para você.

Ganhando Vantagem: Calculando a Densidade da Água

Vamos preparar uma planilha eletrônica que calcule a densidade da água da equação

$$\text{Densidade (g/mL)} = a_0 + a_1^*T + a_2^*T^2 + a_3^*T^3 \qquad (4\text{-}13)$$

onde $a_0 = 0{,}99989$, $a_1 = 5{,}3322 \times 10^{-5}$, $a_2 = -7{,}5899 \times 10^{-6}$ e $a_3 = 3{,}6719 \times 10^{-8}$.

A planilha eletrônica em branco na Fig. 4-8a possui as colunas marcadas A, B, C e as linhas numeradas 1, 2, 3, ... O boxe na coluna B, linha 4, é chamado *célula* B4.

Comece cada planilha eletrônica com um título para tornar a planilha eletrônica mais fácil de se ler. Na Fig. 4-8b, marcamos a célula A1 e escrevemos "Calculando a Densidade do H2O com a Eq. 4-13". Então marcamos a célula A2 e escrevemos "(do encantador livro de Dan Harris)". O computador automaticamente expande o texto entre as células vizinhas.*

* Ah! Esqueci um pequeno macete. Se você precisa de mais linhas em uma coluna para o número de dígitos, você pode agarrar com o mouse a linha vertical no alto da coluna e redimensionar a coluna.

Adotamos neste livro um formato em que as constantes são coletadas na coluna A. Selecione a célula A4 e escreva "Constantes:" como cabeçalho da coluna. Selecione a célula A5 e escreva "a0 =" para indicar que a constante a_0 deverá ser escrita na próxima célula. Agora selecione a célula A6 e escreva o número 0,99989 (sem espaços). Nas células A7 a A12, entre com as constantes restantes. Note que potências de dez são escritas num formato diferente, por exemplo, E−5 para 10^{-5}. Sua planilha eletrônica deverá agora ficar parecida com a Fig. 4-8b.

Na célula B4, escreva o cabeçalho "Temp (°C)". Então entre com as temperaturas de 5 a 40 nas células B5 até B12. Essa é a nossa *entrada* para a planilha eletrônica. Os *resultados* serão os valores calculados da densidade na coluna C.

Na célula C4, entre com o cabeçalho "Densidade (g/mL)". A célula C5 é a mais importante na tabela. Nela, você irá escrever a seguinte *fórmula*:

```
=$A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3
```

(Nunca se usam espaços entre as operações aritméticas.) Quando você apertar RETURN, o número 0,99997 aparecerá na célula C5. A fórmula acima é a tradução da Eq. 4-13 em planilha eletrônica. $A$6 refere-se à constante na célula A6. (Vamos explicar o sinal de cifrão rapidamente.) B5 refere-se à temperatura na célula B5. O sinal de multiplicação é *, e o sinal de exponencial é ^. Por exemplo, o termo "$A$12*B5^3" significa (conteúdo da célula A12) × (conteúdo da célula B5)³".

Agora vamos à principal propriedade mágica de uma planilha eletrônica. Marque a célula C5 e as células vazias abaixo dela de C6 até C12. Então selecione o comando PREENCHER ABAIXO (FILL DOWN) no menu Editar (Edit). Este procedimento copia a fórmula de C5 para dentro das células abaixo dela e calcula os números em cada uma das células selecionadas. A densidade da água em cada temperatura agora aparece na coluna C na Fig. 4-8d.

Neste exemplo, fizemos três tipos de entradas. *Marcas* tal como "a0=" foram escritas como texto. Uma entrada que não começa com um dígito ou um sinal de igual é tratada como texto. *Números*, como 25, foram digitados em algumas células. A planilha eletrônica trata um número diferentemente de um texto. Na célula C5, entramos com uma *fórmula* que necessariamente começa com um sinal de igual.

Operações Aritméticas e Funções

Adição, subtração, multiplicação, divisão e exponenciação têm os símbolos +, −, *, / e ^. *Funções*, tais como Exp(·), podem ser digitadas por você ou podem ser selecionadas do menu Inserir (Insert) ou um menu de funções. Exp(·) eleva *e* à potência contida entre parênteses. Outras funções, como Ln(·), Log(·), Sen (Sin)(·) e Cos(·), também estão disponíveis. Em algumas planilhas eletrônicas, as funções são escritas em letras maiúsculas.

A ordem das operações aritméticas numa fórmula é ^ primeiro, seguido por * e / (calculadas em ordem de aparecimento, da esquerda para a direita), seguidas finalmente por + e − (também calculadas da esquerda para a direita). Utilize parênteses para se certificar de que o computador está fazendo o que você pretende. O conteúdo dos parênteses é calculado primeiro, antes de serem realizadas as operações fora dos parênteses. Eis alguns exemplos:

```
9/5*100+32 = (9/5)*100+32 = (1,8)*100+32
                          = (1,8*100)+32 = (180)+32 = 212

9/5*(100+32) = 9/5*(132) = (1,8)*(132) = 237,6

9+5*100/32 = 9+(5*100)/32 = 9+(500)/32
                          = 9+(500/32) = 9+(15,625) = 24,625

9/5^2+32 = 9/(5^2)+32 = (9/25)+32 = (0,36)+32 = 32,36
```

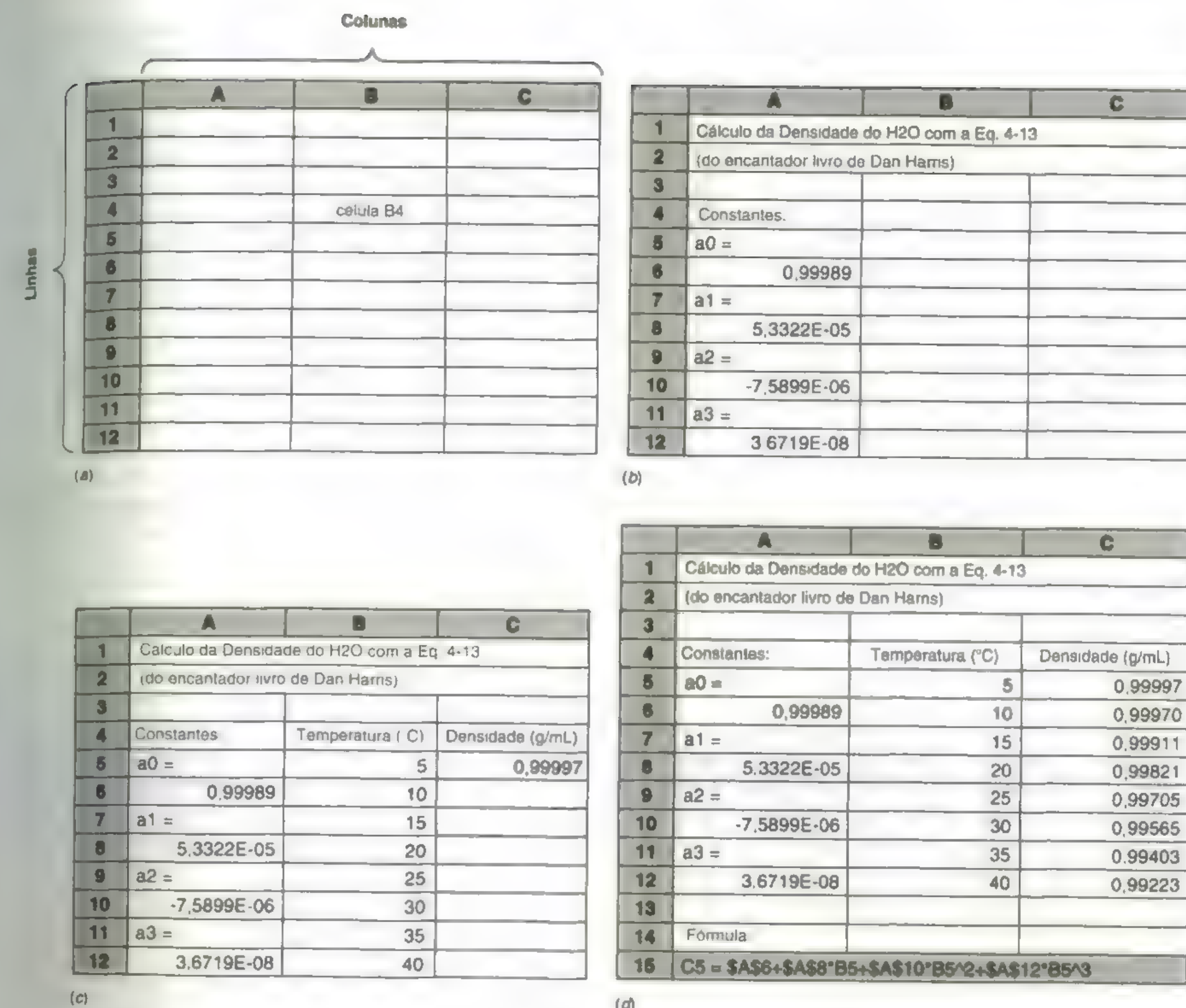
Quando você estiver em dúvida sobre como uma expressão deve ser calculada pelo computador, utilize parênteses para forçá-lo a fazer o que você pretende.

Documentação e Clareza

A *documentação* mais importante em uma planilha eletrônica é o título, que nos diz o propósito da planilha eletrônica. Para lembrar-nos de quais fórmulas foram usadas na planilha eletrônica, adicionamos duas linhas de texto (rótulo) nas células A14 e A15 da Fig. 4-8d. Na célula A14, escrevemos "Fórmula", e na célula A15 escrevemos "C5 = $A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3". Esta documentação nos diz como os números foram calculados.

Para maior clareza na Fig. 4-8, a coluna C foi ajustada para mostrar apenas 5 casas decimais, ainda que o computador retenha muito mais para seus cálculos. Ele não joga fora os dígitos que não estão sendo mostrados. Você deverá aprender a controlar como os números são mostrados em sua planilha eletrônica.*

* *Documentação* significa rotular. Se sua planilha eletrônica não pode ser lida por outra pessoa sem a sua ajuda, ela precisa de uma melhor documentação. (O mesmo é verdadeiro para o seu caderno de laboratório!)



(b)

	A	B	C
1	Cálculo da Densidade do H2O com a Eq. 4-13		
2	(do encantador livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:		
5	a0 =		
6	0,99989		
7	a1 =		
8	5,3322E-05		
9	a2 =		
10	-7,5899E-06		
11	a3 =		
12	3 6719E-08		

(c)

	A	B	C
1	Cálculo da Densidade do H2O com a Eq. 4-13		
2	(do encantador livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	
7	a1 =	15	
8	5,3322E-05	20	
9	a2 =	25	
10	-7,5899E-06	30	
11	a3 =	35	
12	3,6719E-08	40	

(d)

	A	B	C
1	Cálculo da Densidade do H2O com a Eq. 4-13		
2	(do encantador livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	0,99970
7	a1 =	15	0,99911
8	5.3322E-05	20	0,99821
9	a2 =	25	0,99705
10	-7,5899E-06	30	0,99565
11	a3 =	35	0,99403
12	3.6719E-08	40	0,99223
13			
14	Fórmula		
15	C5 = $A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3		

Fig. 4-8 Evolução de uma planilha eletrônica para calcular a densidade da água.

Referências Absolutas e Relativas

A fórmula "=$A$8*B5" refere-se às células A8 e B5 de diferentes maneiras. $A$8 é uma *referência absoluta* para o conteúdo da célula A8. Não importa como a célula $A$8 é chamada na planilha eletrônica, o computador vai à célula A8 para olhar um número. "B5" é uma *referência relativa* na fórmula na célula C5. Quando chamado da célula C5, o computador vai à célula B5 para encontrar um número. Quando chamado da célula C6, o computador vai à célula B6 para olhar um número. Se chamado da célula C19, o computador irá olhar na célula B19. Por isso a célula escrita sem o sinal de cifrão é chamada uma referência relativa. Se você quer que o computador só olhe na célula B5, então você deverá escrever $B$5.

Planilha Eletrônica + Gráfico = Força

Para ver a relação entre a entrada na coluna B e o resultado na coluna C, precisamos de um gráfico. Neste ponto, você precisará de instruções para usar seu programa de planilha eletrônica ou um programa gráfico para plotar a coluna C no eixo *y* (ordenada) *versus* a coluna B no eixo *x* (abscissa). O resultado visto na Fig. 4-9 mostra que a densidade diminui rapidamente com o aumento da temperatura.

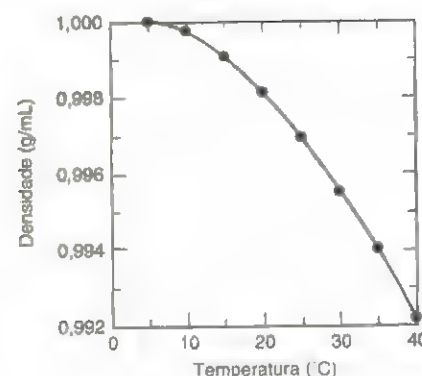


Fig. 4-9 Densidade da água calculada com a planilha eletrônica da Fig. 4-8.

Termos para Compreensão

desvio-padrão	intervalo de confiança	teste *t*
distribuição gaussiana	média	teste *t* de Student
gráfico de controle	média aritmética	variância
graus de liberdade	teste *Q*	

Resumo

Os resultados de várias medidas de uma grandeza medida seguem uma distribuição gaussiana. A medida média, $\bar{x}$, aproxima-se da média verdadeira, μ, quando o número de medidas se torna muito amplo. Quanto mais ampla for a distribuição, maior será o desvio-padrão, σ. Para um número limitado de medidas, uma estimativa do desvio-padrão é dada por $s = \sqrt{\left[\Sigma(x_i - \bar{x})^2\right]/(n-1)}$. Cerca de dois terços de todas as medidas se posicionam dentro de $\pm 1\sigma$, e 95% se posicionam dentro de $\pm 2\sigma$. A probabilidade de se observar um valor dentro de um certo intervalo é proporcional à área do intervalo, dado na Tabela 4-1.

Após você ter selecionado um nível de confiança, o teste *t* de Student é utilizado para encontrar os intervalos de confiança ($\mu = \bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$) e comparar os valores médios medidos por métodos diferentes. Um gráfico de controle é utilizado para monitorizar a performance de um processo para ver se ele permanece dentro dos limites esperados. O teste *Q* ajuda você a decidir se um dado questionável deve ou não ser descartado. É melhor repetir uma medida diversas vezes para aumentar a probabilidade de sua decisão estar correta.

Exercícios

4-A. Para os números 116,0; 97,9; 114,2; 106,8 e 108,3, calcule a média aritmética, o desvio-padrão, a variação e o intervalo de 90% de confiança para a média aritmética. Utilizando o teste *Q*, decida se o número 97,9 deve ser descartado.

4-B. Suponha que 10.000 conjuntos de freios de automóveis tenham tido 80% de sua milhagem utilizados. A média foi de 62.700, e o desvio-padrão, de 10.400 milhas.
(a) Qual a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada em menos de 45.800 milhas?
(b) Qual a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada numa milhagem entre 60.000 e 70.000 milhas?

4-C. Um ensaio confiável mostra que o conteúdo de ATP (adenosina trifosfato) em um certo tipo de célula é de 111 μmol/100 mL. Você desenvolveu um novo ensaio, que forneceu os seguintes valores para as análises repetidas: 117, 119, 111, 115 e 120 μmol/100 mL (média = $116_{.4}$). Você pode ter 95% de confiança de que seu resultado difere do valor "conhecido"?

4-D. O teor de cálcio em um mineral foi analisado cinco vezes por cada um dos dois métodos, com desvios-padrão similares. Os valores médios são significativamente diferentes com um grau de confiança de 95%?

Método 1:	0,0271	0,0282	0,0279	0,0271	0,0275
Método 2:	0,0271	0,0268	0,0263	0,0274	0,0269

4-E. Para você se familiarizar com seus programas de planilha eletrônica e gráfico, reproduza a planilha eletrônica da Fig. 4-8 e o gráfico da Fig. 4-9.

4-F. *Planilha eletrônica para desvio-padrão.* Vamos criar uma planilha eletrônica para calcular a média e o desvio-padrão de uma coluna de números de duas maneiras diferentes. A planilha eletrônica a seguir é um modelo para esse problema.
(a) Reproduza o modelo na sua planilha eletrônica. As células B4 e B8 contêm os dados (valores de *x*) cuja média e desvio-padrão vamos calcular.
(b) Escreva uma fórmula na célula B9 para calcular a soma dos números em B4 a B8.
(c) Escreva uma fórmula na célula B10 para calcular o valor médio.
(d) Escreva uma fórmula na célula C4 para calcular (x − média), onde *x* está na célula B4 e a média na célula B10. Use o comando PREENCHER ABAIXO (FILL DOWN) para calcular os valores nas células C5 a C8.
(e) Escreva uma fórmula na célula D4 para calcular o quadrado do valor na célula C4. Use o comando PREENCHER ABAIXO (FILL DOWN) para calcular os valores nas células D5 a D8.
(f) Escreva uma fórmula na célula D9 para calcular a soma dos números nas células D4 a D8.
(g) Escreva uma fórmula na célula B11 para calcular o desvio-padrão.
(h) Use as células B13 a B18 para documentar as suas fórmulas.
(i) Agora vamos simplificar nossa vida usando fórmulas feitas dentro da planilha eletrônica. Na célula B21, escreva "=SUM(B4:B8)", o que significa encontre a soma dos números nas células B4 a B8. A célula B21 deverá mostrar o mesmo número que a célula B9. Em geral, você não sabe quais funções estão disponíveis e como escrevê-las. Encontre o menu de funções em seu programa e encontre SUM nesse menu.
(j) Selecione a célula B22. Vá para o menu de funções e encontre a função que pode ser chamada de AVERAGE ou MEAN. Quando você escrever "=AVERAGE(B4:B8)" na célula B22, este valor deverá ser o mesmo que em B10.
(k) Para a célula B23, encontre a função desvio-padrão (*standard deviation function*) ("=STDEV(B4:B8)") e veja que o valor concorda com o da célula B11.

Em planilhas eletrônicas futuras, faça bastante uso de funções internas para economizar trabalho.

	A	B	C	D
1	Cálculo do desvio-padrão			
2				
3		Dados = x	x − média	(x − média)^2
4		17,4		
5		18,1		
6		18,2		
7		17,9		
8		17,6		
9	soma =			
10	média =			
11	desvio-padrão =			
12				
13	Fórmulas	B9 =		
14		B10 =		
15		B11 =		
16		C4 =		
17		D4 =		
18		D9 =		
19				
20	Cálculos usando funções internas			
21	soma =			
22	média =			
23	desvio-padrão =			

Problemas

Distribuição Gaussiana

4-1. Qual é a relação entre o desvio-padrão de um procedimento e a precisão deste procedimento? Qual é a relação entre desvio-padrão e exatidão?

4-2. Utilize a Tabela 4-1 para determinar que fração da população gaussiana está dentro dos seguintes intervalos:
(a) $\mu \pm \sigma$ **(b)** $\mu \pm 2\sigma$ **(c)** μ a $+\sigma$
(d) μ a $+0,5\sigma$
(e) $-\sigma$ a $-0,5\sigma$

4-3. A razão do número de átomos dos isótopos ^{69}Ga e ^{71}Ga em amostras de fontes diferentes foi medida em um esforço para se entenderem as diferenças nos valores determinados do peso atômico do gálio.[5] Os resultados para oito amostras foram os seguintes:

Amostra	$^{69}Ga/^{71}Ga$	Amostra	$^{69}Ga/^{71}Ga$
1	1,52660	5	1,52894
2	1,52974	6	1,52804
3	1,52592	7	1,52685
4	1,52731	8	1,52793

Determine **(a)** a média aritmética, **(b)** o desvio-padrão e **(c)** a variância.

4-4. **(a)** Calcule a fração de lâmpadas na Fig. 4-1 previstas para terem um tempo de vida maior do que 1.000 h.
(b) Calcule a fração prevista para ter um tempo de vida entre 800 e 900 h.

4-5. Considere uma distribuição gaussiana com uma população média de $14,49_6$ e um desvio-padrão populacional de $0,10_7$. Encontre a fração de medidas previstas entre 14,55 e 14,60 se várias medidas são feitas.

4-6. A equação para a curva gaussiana na Fig. 4-1 é

$$y = \frac{\text{(total de lâmpadas)(horas por barra)}}{s\sqrt{2\pi}}\, e^{-(x-\bar{x})^2/2s^2}$$

onde $\bar{x}$ é o valor médio (845,2 h), *s* é o desvio-padrão (94,2 h), total de lâmpadas = 4.768, e horas por barra (= 20) é a largura de cada barra no gráfico de barras na Fig. 4-1. Monte uma planilha eletrônica igual à que vem a seguir para calcular as coordenadas da curva gaussiana na Fig. 4-1 de 500 a 1.200 h em intervalos de 25 h. Note o uso constante de parênteses na fórmula na parte de baixo da planilha eletrônica para forçar o computador a fazer a aritmética como pretendido. Use um computador para fazer o gráfico de seus resultados.

	A	B	C
1	Curva gaussiana para as lâmpadas (Fig. 4-1)		
2			
3	média =	x (horas)	y (lâmpadas)
4	845.2	500	0 49
5	desvio-padrão =	525	1,25
6	94,2	550	2.98
7	total de lâmpadas =	600	13 64
8	4768	700	123,11
9	lâmpadas por barra =	800	359,94
10	20	845.2	403,85
11	sqrt(2 pi) =	900	340,99
12	2,506628	1000	104,67
13		1100	10.41
14		1200	0,34
15	Fórmula para a célula C2 =		
16	($A$8*$A$10/($A$6*$A$12))*		
17	EXP(-((B4-$A$4)^2)/(2*$A$6^2))		

4-7. Repita o problema anterior mas utilize os valores de 50, 100 e 150 para o desvio-padrão. Superponha as três curvas em apenas um gráfico.

Intervalos de Confiança e Comparação de Médias

4-8. Qual o significado de um intervalo de confiança?

4-9. Que fração de barras verticais na Fig. 4-5a está prevista para incluir a população média (10.000) se vários experimentos forem realizados? Por que as barras de intervalo de confiança de 90% são mais longas que as barras de 50% na Fig. 4-5?

4-10. Liste os três diferentes casos que estudamos para a comparação das médias e escreva as equações utilizadas em cada caso.

4-11. A percentagem de um aditivo na gasolina foi medida seis vezes com os seguintes resultados: 0,13; 0,12; 0,16; 0,17; 0,20 e 0,11%. Encontre os intervalos de 90% e 99% de confiança para a percentagem do aditivo.

4-12. A amostra 8 do Problema 4-3 foi analisada sete vezes, com $\bar{x}$ = 1,52793 e s = 0,00007. Encontre o intervalo de 99% de confiança para a amostra 8.

4-13. Um estagiário de um laboratório médico estará considerado apto a trabalhar sozinho quando seus resultados concordarem com os de um analista experiente com um nível de confiança de 95%. Os resultados para uma análise de uréia no sangue são mostrados a seguir.

Estagiário:	$\bar{x}$ = 14,5$_7$ mg/dL	s = 0,5$_3$ mg/dL	n = 6 amostras
Analista experiente:	$\bar{x}$ = 13,9$_5$ mg/dL	s = 0,4$_2$ mg/dL	n = 5 amostras

(a) O que significa a abreviatura dL?
(b) O estagiário estará apto para trabalhar sozinho?

4-14. O teor de Ti (% em peso) de cinco amostras diferentes de minério (cada uma com um teor de Ti diferente) foi medido por dois métodos diferentes.

Amostra	Dados do método 1	Dados do método 2
A	0,0134	0,0135
B	0,0144	0,0156
C	0,0126	0,0137
D	0,0125	0,0137
E	0,0137	0,0136

As duas técnicas analíticas dão resultados que são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%?

4-15. Se você mediu uma certa quantidade quatro vezes e o desvio-padrão é de 1,0% da média, você pode estar 90% confiante de que o valor verdadeiro está dentro de 1,2% da média medida?

4-16. Estudantes mediram a concentração de HCl numa solução através de titulações utilizando indicadores diferentes para encontrar o ponto final da titulação.[6]

Indicador	Concentração média de HCl (M) (± desvio-padrão)	Número de medidas
1. Azul de bromotimol	0,09565 ± 0,00225	28
2. Vermelho de metila	0,08686 ± 0,00098	18
3. Verde de bromocresol	0,08641 ± 0,00113	29

A diferença entre os indicadores 1 e 2 é significativa no nível de confiança de 95%? Responda a mesma pergunta para os indicadores 2 e 3.

4-17. Os hidrocarbonetos no interior de um automóvel foram medidos durante viagens na auto-estrada de Nova Jersey e viagens através do Lincoln Tunnel que liga Nova York a Nova Jersey.[7] As concentrações totais (± desvios-padrão) de *m*- e *p*-xileno são

Auto-estrada:	31,4 ± 30,0 μg/m³	(32 medidas)
Túnel:	52,9 ± 29,8 μg/m³	(32 medidas)

Esses resultados diferem no nível de 95% de confiança? E no nível de 99% de confiança?

4-18. Um Material Padrão de Referência é certificado para conter 94,6 ppm de um composto orgânico contaminante no solo. Suas análises deram valores de 98,6; 98,4; 97,2; 94,6 e 96,2 ppm. Seus resultados diferem do resultado esperado no nível de 95% de confiança? Se você fizer mais uma medida e encontrar 94,5, sua conclusão irá mudar?

4-19. O nitrito (NO_2^-) foi medido por dois métodos em água de chuva e água potável não-clorada.[8] Os resultados ± desvio-padrão (número de amostras) são

	Cromatografia gasosa	Espectrofotometria
Água da chuva:	0,069 ± 0,005 mg/L (n = 7)	0,063 ± 0,008 mg/L (n = 5)
Água potável:	0,078 ± 0,007 mg/L (n = 5)	0,087 ± 0,008 mg/L (n = 5)

(a) Os dois métodos concordam entre si no nível de confiança de 95% tanto para a água de chuva quanto para a água potável?
(b) Para cada método, a água potável contém significativamente mais nitrito que a água de chuva (no nível de confiança de 95%)?

4-20. Uma definição de *limite de detecção* de um método analítico é a concentração mínima de uma substância que pode ser descrita com 99% de confiança como sendo maior do que o branco. Eis aqui um procedimento para a medida do limite de detecção.[9]

1. Após estimar o limite de detecção de experiências prévias com o método, prepare uma amostra cuja concentração é de uma a cinco vezes o limite de detecção.
2. Meça a concentração de amostras repetidas n vezes ($n \geq 7$).
3. Analise n amostras em branco (não contendo o constituinte).
4. Subtraia a média do branco de cada amostra a fim de obter n medidas.
5. Calcule o desvio-padrão (s) de n medidas.
6. Para determinar o limite de detecção, multiplique s pelo valor do teste t de Student na Tabela 4-2 correspondente a n − 1 graus de liberdade e 98% (e não 99%) de confiança:

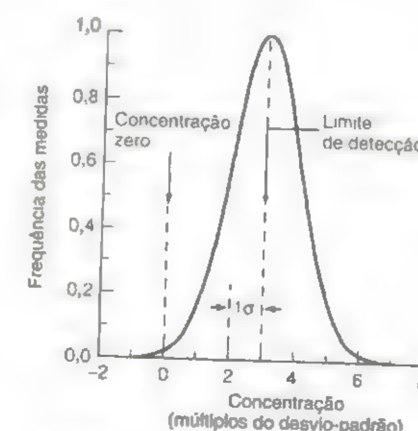
$$\text{Limite de detecção} = t \cdot s$$

(utilizando o teste t de Student para 98% de confiança e n − 1 graus de liberdade)

O diagrama a seguir mostra que há uma chance de 1% de que o valor médio esteja abaixo desse limite de detecção.

Oito medidas do limite de detecção de um composto feitas por um método cromatográfico deram valores de 4,7; 5,4; 6,2; 6,0; 4,6; 5,6; 5,2 e 5,8 ppm. Oito amostras em branco deram valores de 0,6; 1,2; 2,2; 0,5; 1,6; 1,8; 1,7 e 1,1 ppm. Calcule o limite de detecção.

Dia	ppb observado	Dia	ppb observado	Dia	ppb observado	Dia	ppb observado	Dia	ppb observado
0	1,05	91	1,13	147	0,83	212	1,03	290	1,04
1	0,70	101	1,64	149	0,88	218	0,90	294	0,85
3	0,42	104	0,79	154	0,89	220	0,86	296	0,59
6	0,95	106	0,66	156	0,72	237	1,05	300	0,83
7	0,55	112	0,88	161	1,18	251	0,79	302	0,67
30	0,68	113	0,79	167	0,75	259	0,94	304	0,66
70	0,83	115	1,07	175	0,76	262	0,77	308	1,04
72	0,97	119	0,60	182	0,93	277	0,85	311	0,86
76	0,60	125	0,80	185	0,72	282	0,72	317	0,88
80	0,87	128	0,81	189	0,87	286	0,68	321	0,67
84	1,03	134	0,84	199	0,85	288	0,86	323	0,68



Limite de detecção: 1% da área da curva gaussiana fica à esquerda da concentração zero. Usamos o valor do teste t de Student para 98% de confiança, porque 1% da área fica à esquerda de 0 a 1% fica à direita de 6 nesse gráfico.

Gráficos de Controle e Teste Q

4-21. Como um gráfico de controle é utilizado? Quais são as três indicações de que um processo está fora do controle?

4-22. Utilizando o teste Q, decida se o valor 216 deve ser rejeitado do grupo de resultados 192, 216, 202, 195 e 204.

4-23. Compostos voláteis no soro de sangue humano foram medidos por uma técnica chamada cromatografia gasosa/espectrometria de massas com purga e captura.[10] Para o controle de qualidade, o soro foi periodicamente *tratado* com uma quantidade constante de 1,2-diclorobenzeno e a concentração (ng/g = ppb) foi medida. Encontre a média e o desvio-padrão para os dados a seguir e prepare um gráfico de controle para os dados. O que você conclui sobre a estabilidade do método?

Notas e Referências

1. Uma excelente fonte para leitura adicional sobre estatística se encontra em J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2.ª ed (Chichester: Ellis Horwood, 1992).

2. L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, Jr., R. A. Libby, J. K. Taylor and G. Wentler, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2210. A interface sombria entre a química analítica e a lei é discutida por W. E. Harris, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 665A, J. G. Grasselli, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 677A, e C. A. Kuffner, Jr., E. Marchi, J. M. Morgado, and C. R. Rubio, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 241A.

3. Relatório por L. R. Goldman (Environmental Protection Agency), citado em *Chem. Eng. News*, 23 September 1996, p. 38.

4. Planilhas eletrônicas para química analítica: R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis* (New York: McGraw-Hill, 1997); D. Diamond and V. Hanratty, *Spreedsheet Applications in Chemistry Using Microsoft Excel* (New York: Wiley, 1997); E. J. Billo, *Microsoft Excel for Chemists* (New York: Wiley, 1997); H. Freiser, *Concepts and Calculations in Analytical Chemistry, A Spreadsheet Approach* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1992); R. de Levie, *A Spreadsheet Workbook for Quantitative Chemical Analysis* (New York: McGraw-Hill, 1992); B. V. Liengme, *A Guide to Microsoft Excel for Scientists and Engineers* (New York: Wiley, 1997).

5. J. W. Gramlich and L. A. Machlan, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1788.

6. D. T. Harvey, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 329.

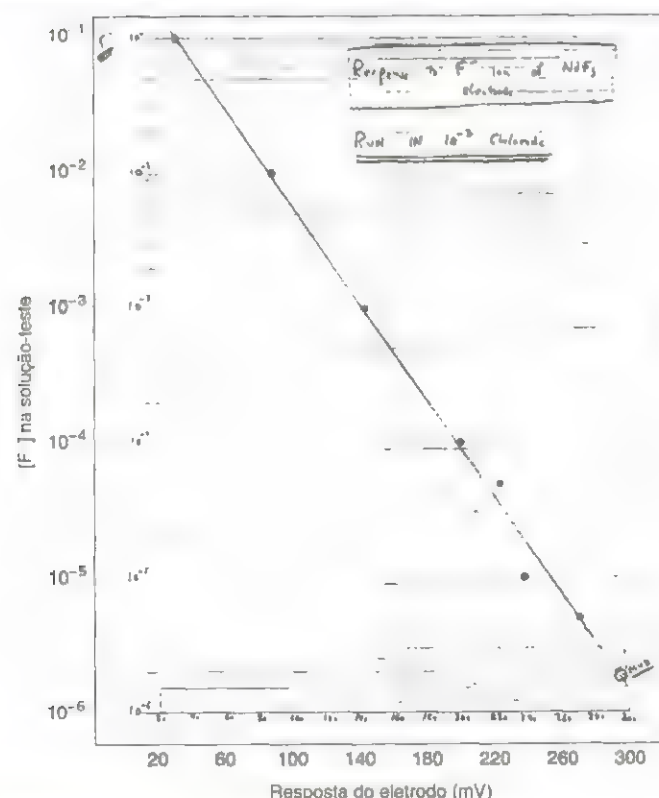
7. N. J. Lawryk and C. P. Weisel, *Environ. Sci. Tech.* **1996**, *30*, 810.

8. I. Sarudi and I. Nagy, *Talanta* **1995**, *42*, 1099.

9. C. L. Grant, A. D. Hewitt, and T. F. Jenkins, *Am. Lab.*, February 1991, p. 15.

10. D. L. Ashley, M. A. Bonin, F. L. Cardinali, J. M. McCraw, J. S. Holler, L. L. Needham, and D. G. Patterson, Jr., *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1021.

Uma Curva de Calibração Histórica



Página do caderno de laboratório de Martin Frant, mostrando a resposta do primeiro eletrodo de fluoreto que ele construiu no Orion Research em Cambridge, MA, em 1966. A resposta teórica do eletrodo é uma linha reta com uma inclinação de 59 mV por cada variação de dez unidades na concentração de F^-. A resposta observada para esse primeiro eletrodo foi de 56 mV por cada dez unidades. O Cap. 15 descreve como esse eletrodo trabalha. [De M. S. Frant, *J. Chem. Ed.* 1997, *74*, 159.]

Nos idos de 1960, havia uma grande necessidade de um método simples e seletivo para medir a concentração de F^-. O fluoreto foi adicionado pela primeira vez (na concentração de 1 ppm = 1 mg/L) ao suprimento de água municipal para prevenir a deterioração de dentes. O método analítico existente para a análise de F^- requeria uma tediosa destilação (para separar o constituinte de espécies interferentes), seguida por uma análise espectrofotométrica inconstante. Quando Martin Frant fez uma comunicação de um cristal único de fluoreto de terra-rara para um novo laser inventado, reconheceu que esses cristais possuíam uma resposta específica para F^- que ele estava pesquisando. O primeiro cristal de NdF_3 que ele lacrou dentro de um tubo plástico selado com graxa forneceu a resposta mostrada acima. Mais de 300.000 eletrodos de fluoreto foram vendidos até agora, e eles são amplamente usados para monitorar e controlar a adição de F^- à água que bebemos.

CAPÍTULO 5

Métodos de Calibração

Para muitos tipos de análises químicas, a resposta para o procedimento analítico deve ser avaliada para quantidades conhecidas de constituintes (chamados padrão), de forma que a resposta para uma quantidade desconhecida possa ser interpretada. Para esse propósito, normalmente preparamos uma **curva de calibração**, que é um gráfico tal como na Fig. 0-7 ou o gráfico na página de abertura, que mostra a resposta de um método analítico como uma função de uma quantidade conhecida de constituinte a ser medida. Com a curva de calibração na página de abertura, por exemplo, podemos ver que se a resposta do eletrodo para uma amostra desconhecida é 180 mV, então a concentração de F^- é $2{,}0 \times 10^{-4}$ M. Na maioria das vezes, trabalhamos em uma região onde a curva de calibração é uma linha reta. Usamos o *método dos mínimos quadrados* descrito neste capítulo para fazer a "melhor" linha reta através dos pontos experimentais que possuem alguma dispersão e não caem perfeitamente sobre uma linha reta. Vamos aprender a estimar a incerteza em uma análise química com base nas incertezas na curva de calibração e na resposta medida para múltiplas amostras de um constituinte desconhecido. Iremos também discutir a *adição-padrão* e o *padrão interno*, os quais também são comuns em métodos de calibração.

5-1 Encontrando a "Melhor" Linha Reta

Qual é o "melhor" caminho para desenhar uma linha reta através de um conjunto de pontos experimentais que contêm algum erro e não caem exatamente em uma linha reta? Na Fig. 5-1, por exemplo, a melhor linha será aquela que alguns pontos caiam acima e alguns caiam abaixo da linha.

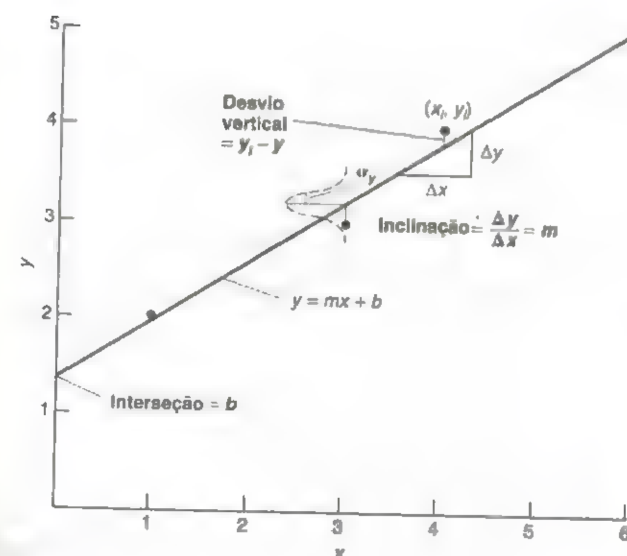


Fig. 5-1 Montagem de uma curva de mínimos quadrados. Os pontos (1, 2) e (6, 5) não caem exatamente na linha sólida, mas estão muito próximos à linha para mostrar seus desvios. A curva gaussiana desenhada sobre o ponto (3, 3) é uma indicação esquemática do fato de que cada valor de y_i é normalmente distribuído sobre a linha reta. Isto é, o valor mais provável de y irá cair sobre a linha, mas há uma probabilidade limitada das medidas de y a uma certa distância da linha.

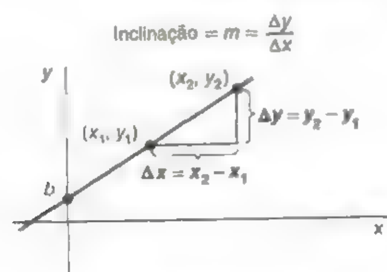
Método dos Mínimos Quadrados

O **método dos mínimos quadrados** é a técnica mais amplamente utilizada para encontrar uma linha (ou uma curva) através de um conjunto de pontos.[1] O procedimento que utilizaremos pressupõe que os erros nos valores de y são substancialmente maiores que os erros nos valores de x. Essa condição é usualmente verdadeira em uma curva de calibração na qual a resposta experimental medida (valores de y) é menos segura que a quantidade de constituinte no experimento (valores de x). Uma segunda suposição é que as incertezas (desvio-padrão) em todos os valores de y são similares.

Suponha que pretendemos traçar a melhor linha reta através dos pontos na Fig. 5-1 minimizando os desvios verticais entre os pontos e a linha. Minimizamos apenas os desvios verticais porque consideramos que as incertezas nos valores de y são muito maiores do que as incertezas nos valores de x.

A equação da reta é

$$\textit{Equação da linha reta: } y = mx + b \qquad (5\text{-}1)$$



Equação para a linha reta:
$y = mx + b$

Inclinação $(m) = \dfrac{\Delta y}{\Delta x} = \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

Interseção em y (b) = ponto de cruzamento no eixo y

na qual m é a **inclinação** e b é a **interseção em** y. O desvio vertical para o ponto (x_i, y_i) na Fig. 5-1 é $y_i - y$, onde y é a ordenada da linha reta quando $x = x_i$.

$$\text{Desvio vertical} = d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b) \qquad (5\text{-}2)$$

Alguns desvios são positivos e alguns são negativos. Como desejamos minimizar a magnitude dos desvios sem limite de seus sinais, elevamos todos os desvios ao quadrado para que trabalhemos apenas com números positivos:

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

Como minimizamos os quadrados dos desvios, este método é chamado *método dos mínimos quadrados*. Pode ser mostrado que minimizar os quadrados dos desvios (em vez de simplesmente seus valores) corresponde a admitir que o conjunto de valores de y é o conjunto mais provável.

Encontrar valores de m e b que minimizem a soma dos quadrados dos desvios verticais envolve alguns cálculos, os quais omitimos. Expressaremos a solução final para a inclinação e a interseção em termos de *determinantes*, os quais resumem certas operações aritméticas. O **determinante** $\begin{vmatrix} e & f \\ g & h \end{vmatrix}$ representa o valor $eh - fg$. Então, por exemplo,

$$\begin{vmatrix} 6 & 5 \\ 4 & 3 \end{vmatrix} = (6 \times 3) - (5 \times 4) = -2$$

A inclinação e a interseção da "melhor" linha reta são encontradas como sendo

"Melhor" linha de mínimos quadrados

$$\text{Inclinação: } m = \begin{vmatrix} \sum(x_i y_i) & \sum x_i \\ \sum y_i & n \end{vmatrix} \div D \qquad (5\text{-}3)$$

$$\text{Interseção: } b = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum(x_i y_i) \\ \sum x_i & \sum y_i \end{vmatrix} \div D \qquad (5\text{-}4)$$

onde D é

$$D = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{vmatrix} \qquad (5\text{-}5)$$

e n é o número de pontos.

Vamos usar essa equação para encontrar a inclinação e a interseção da melhor linha reta através dos quatro pon-

Tabela 5-1 Cálculos para a análise dos mínimos quadrados

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	$d_i(= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	2	2	1	0,03846	0,0014793
3	3	9	9	− 0,19231	0,036982
4	4	16	16	0,19231	0,036982
6	5	30	36	− 0,03846	0,0014793
$\sum x_i = 14$	$\sum y_i = 14$	$\sum(x_i y_i) = 57$	$\sum(x_i^2) = 62$		$\sum(d_i^2) = 0,076923$

tos na Fig. 5-1.* O trabalho é iniciado na Tabela 5-1. Notando que $n = 4$ e colocando as várias somas dentro de determinantes nas Eqs. 5-3, 5-4 e 5-5, temos

$$m = \begin{vmatrix} 57 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{(57 \times 4) - (14 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{32}{52} = 0{,}61538$$

$$b = \begin{vmatrix} 62 & 57 \\ 14 & 14 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{(62 \times 14) - (57 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{70}{52} = 1{,}34615$$

A equação da melhor linha reta através dos pontos na Fig. 5-1 é então

$$y = 0{,}61538x + 1{,}34615$$

Vamos trabalhar a questão dos algarismos significativos para m e b na próxima seção.

Qual o Grau de Confiabilidade dos Parâmetros dos Mínimos Quadrados?

Para estimar as incertezas (expressas como desvios-padrão) na inclinação e interseção, uma análise da incerteza deve ser feita nas Eqs. 5-3 e 5-4. Como as incertezas em m e b são relacionadas às incertezas nas medidas de cada valor de y, primeiro estimamos o desvio-padrão que descreve a população dos valores de y. Este desvio-padrão, σ_y, caracteriza a pequena curva gaussiana registrada na Fig. 5-1.

Estimamos σ_y, o desvio-padrão populacional de todos os valores de y, calculando s_y, o desvio-padrão, para os quatro valores medidos de y. O desvio de cada valor de y_i do centro de sua curva gaussiana é exatamente $d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b)$ (Eq. 5-2). O desvio-padrão desses desvios verticais é

$$\sigma_y \approx s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{(\text{graus de liberdade})}} \qquad (5\text{-}6)$$

Como o desvio médio, $\bar{d}$, é 0 para a melhor linha reta, o numerador da Eq. 5-6 se reduz a $\sum(d_i^2)$.

O *grau de liberdade* é o número de partes independentes de informação disponível. Para n pontos, existem n graus de liberdade. Se você estiver calculando o desvio-padrão de n pontos, deverá primeiro encontrar a média para usar na Eq. 4-2. Isso permite $n - 1$ graus de liberdade na Eq. 4-2 porque apenas $n - 1$ partes da informação estão disponíveis em adição à média. Se você conhece $n - 1$ valores e também conhece sua média, então o n-ésimo valor é fixado e você pode calculá-lo.

Como essa discussão pode ser aplicada à Eq. 5-6? Começamos com n pontos. Mas dois graus de liberdade foram perdidos na determinação da inclinação e da interseção da melhor linha. Portanto, só sobram $n - 2$ graus de liberdade. A Eq. 5-6 torna-se

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i^2)}{n - 2}} \qquad (5\text{-}7)$$

onde d_i é dado pela Eq. 5-2.

A análise inconsistente para as Eqs. 5-3 e 5-4 conduz ao seguinte resultado:

Desvio-padrão da inclinação e interseção

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \qquad (5\text{-}8)$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum(x_i^2)}{D} \qquad (5\text{-}9)$$

* Uma planilha eletrônica para essa aritmética horrível encontra-se no final deste capítulo. Calculadoras científicas encontram para você a inclinação e a interseção mas geralmente não fornecem as incertezas.

onde s_m é uma estimativa do desvio-padrão da inclinação, s_b é uma estimativa do desvio-padrão da interseção, s_y é dado pela Eq. 5-7 e D é dado pela Eq. 5-5.

Por fim, podemos assinalar os algarismos significativos para a inclinação e a interseção na Fig. 5-1. Na Tabela 5-1, vemos que $\Sigma(d_i^2) = 0,076923$. Colocar esse número na Eq. 5-7 fornece

$$s_y^2 = \frac{0,076923}{4-2} = 0,038462$$

Agora podemos colocar os números nas Eqs. 5-8 e 5-9 para encontrar

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} = \frac{(0,038462)(4)}{52} = 0,0029586 \quad \Rightarrow \quad s_m = 0,05439$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum(x_i^2)}{D} = \frac{(0,038462)(62)}{52} = 0,045859 \quad \Rightarrow \quad s_b = 0,21415$$

Combinando os resultados para m, s_m, b e s_b, escrevemos

$$\text{Inclinação:} \quad \begin{matrix} 0,61538 \\ \pm 0,05439 \end{matrix} = 0,62 \pm 0,05 \quad \text{ou} \quad 0,61_5 \pm 0,05_4 \tag{5-10}$$

$$\text{Interseção:} \quad \begin{matrix} 1,34615 \\ \pm 0,21415 \end{matrix} = 1,3 \pm 0,2 \quad \text{ou} \quad 1,3_5 \pm 0,2_1 \tag{5-11}$$

onde as incertezas representam um desvio-padrão. *A primeira casa decimal do desvio-padrão é o último algarismo significativo da inclinação ou interseção.*

Se você precisa expressar a incerteza como um intervalo de confiança em vez de um desvio-padrão, multiplique as incertezas nas Eqs. 5-10 e 5-11 pelo valor apropriado do teste t de Student da Tabela 4-2 para $n - 2$ graus de liberdade. Por exemplo, o intervalo de confiança de 95% para a inclinação é $\pm ts_m = \pm(4,303)(0,054) = \pm 0,23$ baseado nos graus de liberdade $= n - 2 = 2$.

5-2 Curvas de Calibração

Uma *curva de calibração* mostra a resposta de um método analítico para quantidades conhecidas de constituinte. A Tabela 5-2 fornece dados reais de uma análise de proteína que produz um produto colorido. Um instrumento chamado *espectrofotômetro* mede a absorvância da luz, a qual é proporcional à quantidade de proteína analisada. Soluções contendo concentrações conhecidas de constituinte são chamadas de **soluções-padrão**. Soluções contendo todos os reagentes e solventes usados na análise, mas sem considerar a adição de constituinte, são chamadas de **soluções em branco**. O branco mede a resposta do procedimento analítico para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes.

Varrendo através de três valores de absorvância em cada linha da Tabela 5-2, vemos que o número 0,392 parece fora da linha: ele é inconsistente com os outros valores para 15 µg, e a faixa dos valores para as amostras de 15 µg é muito maior que a faixa para as outras amostras. A relação linear entre o valor médio de absorvância acima da amostra de 20 µg também indica que o valor 0,392 está em erro (Fig. 5-2). Escolhemos, portanto, omitir o valor 0,392 de todos os cálculos subseqüentes.

É razoável perguntar se todas as três absorvâncias para as amostras de 25 µg são baixas por alguma razão conhecida, porque esse ponto cai abaixo da linha reta na Fig. 5-2. Várias repetições dessa análise mostram que o ponto 25 µg está constantemente abaixo da linha reta e não há nada "errado" com os dados na Tabela 5-2.

As Seções 19-1 e 19-2 discutem a absorção de luz e definem o termo *absorvância*. Usaremos conceitos dessas duas seções ao longo deste livro. Você pode precisar ler essas seções agora para conhecê-los.

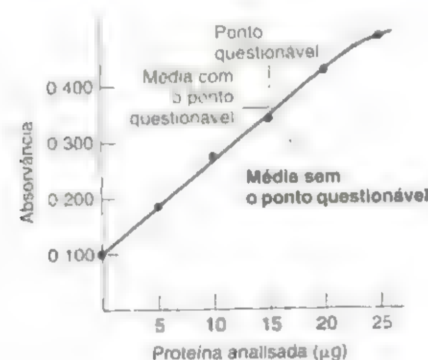


Fig. 5-2 Valores de absorvância média na Tabela 5-2 *versus* microgramas de proteína analisada. Médias para 0 a 20 µg de proteína ficam sobre uma linha reta se o dado questionável 0,392 em 15 µg for omitido.

Tabela 5-2 Dados espectrofotométricos utilizados para a construção da curva de calibração

Quantidade de proteína (µg)	Absorvância de amostras independentes			Faixa	Absorvância corrigida		
0	0,099	0,099	0,100	0,001	$-0,000_3$	$-0,000_3$	$0,000_7$
5,0	0,185	0,187	0,188	0,003	$0,085_7$	$0,087_7$	$0,088_7$
10,0	0,282	0,272	0,272	0,010	$0,182_7$	$0,172_7$	$0,172_7$
15,0	0,345	0,347	**(0,392)**	0,047	$0,245_7$	$0,247_7$	—
20,0	0,425	0,425	0,430	0,005	$0,325_7$	$0,325_7$	$0,330_7$
25,0	0,483	0,488	0,496	0,013	$0,383_7$	$0,388_7$	$0,396_7$

Construindo uma Curva de Calibração

Adotamos o procedimento a seguir para construir uma curva de calibração:

Etapa 1. Prepare amostras conhecidas do constituinte, cobrindo uma faixa conveniente de concentração, e meça a resposta do procedimento analítico para esses padrões. Este procedimento gera os dados na metade esquerda da Tabela 5-2.

Etapa 2. Subtraia a média das absorvâncias $(0,099_3)$ das três amostras em *branco* de cada absorvância medida para obter a *absorvância corrigida*.* O branco mede a resposta do procedimento quando não há proteína presente.

Etapa 3. Faça um gráfico da absorvância corrigida *versus* a quantidade de proteína analisada (Fig. 5-3). Encontre a melhor linha reta através da porção linear dos dados (incluindo os três em branco), acima de e incluindo 20 µg de proteína. Encontre a inclinação, a interseção e as incertezas com as Eqs. 5-3, 5-4, 5-7, 5-8 e 5-9. Os resultados são

$m = 0,0163_0$ $\quad S_m = 0,0002_2$ $\quad S_y = 0,005_9$
$b = 0,004_7$ $\quad S_b = 0,002_6$

A equação da linha de calibração linear é**

$$\underbrace{\text{absorvância}}_{y} = m \times \underbrace{(\mu\text{g de proteína})}_{x} + b = (0,0163_0)(\mu\text{g de proteína}) + 0,004_7 \tag{5-12}$$

onde y é a absorvância corrigida (= absorvância observada − absorvância do branco).

Etapa 4. Se você, futuramente, analisar uma solução desconhecida, faça um branco ao mesmo tempo. Subtraia a absorvância do novo branco da absorvância da amostra desconhecida para obter a absorvância corrigida.

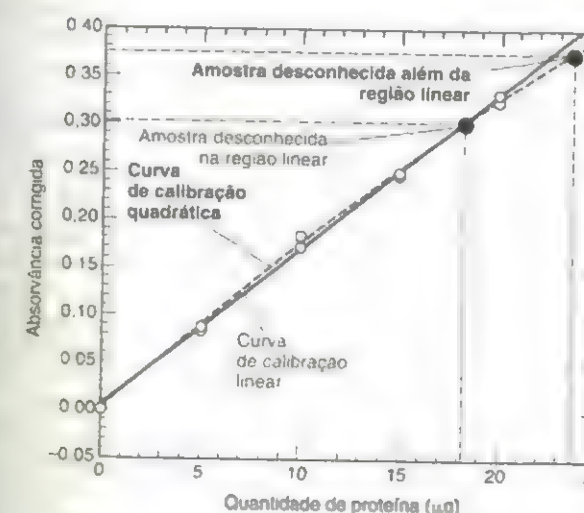


Fig. 5-3 Curva de calibração para análise de proteína na Tabela 5-2. A equação da linha sólida que ajusta os 14 pontos (círculos abertos) de 0 a 20 µg, calculados pelo método dos mínimos quadrados, é $y = 0,0163_0(\pm 0,0002_2)x + 0,004_7(\pm 0,002_6)$. O desvio-padrão de y é $s_y = 0,005_9$. A equação da curva quadrática pontilhada que ajusta todos os 17 pontos de 0 a 25 µg é $y = -1,1_7(\pm 0,2_1) \times 10^{-4}x^2 + 0,0185_8(\pm 0,0004_6)x - 0,0007(\pm 0,0010)$, com $s_y = 0,004_6$.

* A absorvância do branco pode resultar da cor dos reagentes iniciais, de reações de impurezas e de reações de espécies interferentes. Os valores do branco podem variar de um conjunto de reagentes para outro, mas a absorvância corrigida não.

** Equação da linha de calibração:
$y(\pm s_y) = [m(\pm s_m)]x + [b(\pm s_b)]$

EXEMPLO Usando uma Curva de Calibração Linear

Uma amostra desconhecida de uma proteína fornece uma absorvância de 0,406, e um branco possui uma absorvância de 0,104. Quantos miligramas de proteína a amostra desconhecida possui?

SOLUÇÃO A absorvância corrigida é 0,406 – 0,104 = 0,302, a qual fica na porção linear da curva de calibração na Fig. 5-3. A Eq. 5-12 portanto torna-se

$$\mu\text{g de proteína} = \frac{\text{absorvância} - 0{,}004_7}{0{,}0163_0} = \frac{0{,}302 - 0{,}004_7}{0{,}0163_0} = 18{,}2_4\ \mu\text{g} \qquad (5\text{-}13)$$

Preferimos procedimentos de calibração com uma **resposta linear**, na qual o sinal analítico corrigido (= sinal da amostra – sinal do branco) é proporcional à quantidade de constituinte. Embora tentemos trabalhar na faixa linear, você pode obter resultados válidos fora da região linear (>20 μg) na Fig. 5-3. A curva tracejada que vai acima de 25 μg de proteína vem de um ajuste de mínimos quadrados dos dados da equação $y = ax^2 + bx + c$.

Antes de usar sua calculadora ou computador para achar automaticamente a linha reta dos mínimos quadrados, olhe em um gráfico de seus dados. Essa verificação real dá a você uma oportunidade para rejeitar dados ruins ou para decidir que uma linha reta não é a função apropriada.

Não é confiável extrapolar qualquer curva de calibração, linear ou não-linear, além da faixa de medidas dos padrões. Meça os padrões em toda a faixa de concentração de interesse.

Propagação da Incerteza com uma Curva de Calibração

No exemplo anterior, uma amostra desconhecida com uma absorvância corrigida de 0,302 possui um teor de proteína de $18{,}2_4$ μg. Qual é a incerteza *no* número $18{,}2_4$?

Podemos propagar a incerteza na Eq. 5-13, usando as regras do Cap. 3. Para a incerteza na absorvância de uma amostra desconhecida, o valor estimado de $s_y = 0{,}005_9$ da análise dos mínimos quadrados.

$$x = \frac{y\,(\pm s_y) - b\,(\pm s_b)}{m\,(\pm s_m)} \qquad (5\text{-}14)$$

$$x = \frac{0{,}302\,(\pm 0{,}005_9) - 0{,}004_7\,(\pm 0{,}002_6)}{0{,}0163_0\,(\pm 0{,}0002_2)}$$

Primeiro combine as incertezas absolutas no numerador ($e = \sqrt{0{,}005_9^2 + 0{,}002_6^2} = 0{,}006_4$):

$$x = \frac{0{,}297_3\,(\pm 0{,}006_4)}{0{,}0163_0\,(\pm 0{,}0002_2)}$$

Boxe 5-1 Usando uma Curva de Calibração Não-linear

Considere uma amostra desconhecida cuja absorvância corrigida de 0,375 fica além da região linear na Fig. 5-3. Podemos ajustar todos os pontos na Fig. 5-3 com a equação quadrática

$$y = -1{,}17 \times 10^{-4}x^2 + 0{,}01858\,x - 0{,}0007 \quad \text{(A)}$$

Para encontrar a quantidade de proteína, substitua a absorvância medida na Eq. A:

$$0{,}375 = -1{,}17 \times 10^{-4}x^2 + 0{,}01858\,x - 0{,}0007$$

Isso poderá ser rearrumado para

$$1{,}17 \times 10^{-4}x^2 - 0{,}01858\,x + 0{,}3757 = 0$$

que é a equação quadrática da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

cujas duas possibilidades de solução são

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Substituindo $a = 1{,}17 \times 10^{-4}$, $b = -0{,}01858$ e $c = 0{,}3757$ nessas equações, temos

$$x = 135\ \mu\text{g} \qquad x = 23{,}8\ \mu\text{g}$$

A Fig. 5-3 nos diz que a escolha correta é 23,8 μg, e não 135 μg.

Estimando a incerteza. Como podemos estimar a incerteza na quantidade de proteína se a absorvância de uma amostra desconhecida é 0,375 ± 0,006? Uma maneira simples para fazer isso é substituir os limites superiores e inferiores (0,381 e 0,369) na Eq. A:

$$\text{Limite superior: } 0{,}381 = -1{,}17 \times 10^{-4}x^2 + 0{,}01858\,x - 0{,}0007 \Rightarrow x = 24{,}2\ \mu\text{g}$$

$$\text{Limite inferior: } 0{,}369 = -1{,}17 \times 10^{-4}x^2 + 0{,}01858\,x - 0{,}0007 \Rightarrow x = 23{,}3\ \mu\text{g}$$

Um modo razoável de expressar a resposta é 23,8 ± 0,5 μg. (Desprezamos o efeito da incerteza nos parâmetros *a*, *b* e *c*.)

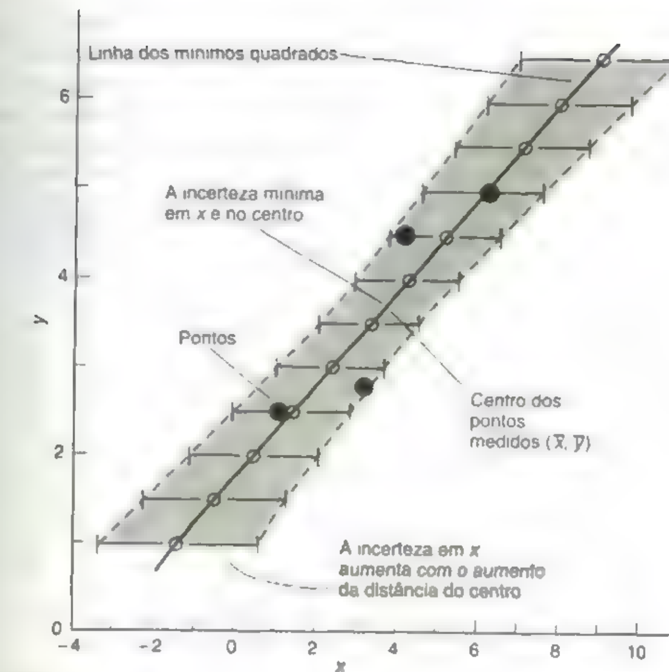


Fig. 5-4 A incerteza em x calculada com a Eq. 5-15 é menor próxima ao centro ($\bar{x}$, $\bar{y}$) dos mínimos quadrados da linha de calibração. Os quatro círculos negros são os pontos a partir dos quais a linha dos mínimos quadrados foi calculada [(1; 2,5), (3; 2,8), (4; 4,5), (6, 5)]. O centro é o valor médio de x e y (3,5; 3,7). Nas extremidades superior e inferior na figura, a incerteza em x é 60% maior que a incerteza na parte média.

A incerteza do quociente é calculada com as incertezas relativas:

$$x = \frac{0{,}297_3\,(\pm 2{,}_2\%)}{0{,}0163_0\,(\pm 1{,}_3\%)}$$

$$x = 18{,}2_4\,(\pm 2{,}_6\%) = 18{,}2_4\,(\pm 0{,}4_7)\ \mu\text{g de proteína}$$

A Eq. 5-14 despreza o fato de que a inclinação e a interseção calculadas não são independentes uma da outra. Um tratamento completo fornece o resultado

$$\text{Incerteza em } x(s_x) = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{x^2 n}{D} + \frac{\sum(x_i^2)}{D} - \frac{2x\sum x_i}{D}} \qquad (5\text{-}15)$$

onde $|m|$ é o valor absoluto da inclinação, D é da Eq. 5-5, n é o número de pontos (14 na Tabela 5-2) e k é o número de réplicas de medidas de uma amostra desconhecida. Para uma simples medida de uma amostra desconhecida, $k = 1$ e a Eq. 5-15 fornece $s_x = \pm 0{,}3_9$ μg em vez de $\pm 0{,}4_7$ μg como calculado com a Eq. 5-14. Se você medir quatro réplicas da amostra desconhecida ($k = 4$) e a absorvância média corrigida foi 0,302, a incerteza é reduzida de $\pm 0{,}3_9$ μg para $\pm 0{,}2_1$ μg. A melhor maneira para reduzir s_x é fazer medidas repetidas de y.

A Fig. 5-4 mostra incertezas calculadas com a Eq. 5-15. A incerteza é menor próximo ao centro da curva. Extrapolar além dos pontos de calibração medidos aumenta a incerteza e arrisca a entrada em uma região onde a curva de calibração não é muito linear.

A Eq. 5-15 é realmente penosa para usar manualmente, mas é facilmente incorporada em uma planilha eletrônica no final deste capítulo. Recomendamos o uso da Eq. 5-15 em uma planilha eletrônica como um método de rotina de análise de erro para os problemas de mínimos quadrados.

5-3 Adição-Padrão[2]

Na **adição-padrão**, quantidades conhecidas de constituinte são adicionadas à amostra desconhecida. Do aumento do sinal, deduzimos quanto de constituinte estava na amostra original. Este método requer uma resposta linear para o constituinte.

A adição-padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. A **matriz** é tudo na amostra desconhecida, além do constituinte. Definimos um **efeito de matriz** como uma mudança no sinal analítico causado por qualquer coisa na amostra além do constituinte.

Por exemplo, na análise de emissão atômica (Cap. 22), uma solução do constituinte é aspirada (sugada) para dentro de uma chama quente e fragmenta-se em átomos energéticos. Os átomos emitem luz de freqüências características para cada elemento. Certos componentes da matriz podem reagir com átomos do constituinte para produzir moléculas que não emitem luz no comprimento de onda pretendido. A composição da matriz portanto afeta a magnitude do sinal analítico. A matriz poderá possuir constituintes desconhecidos que você não poderá incorporar nas soluções-padrão para fazer uma curva de calibração. Quando adicionamos um pequeno volume de padrão concentrado a uma amostra

desconhecida, não mudamos muito a concentração da matriz. A suposição na adição-padrão é de que a matriz possui o mesmo efeito no constituinte adicionado que o constituinte possui na amostra original desconhecida.

Considere um exemplo de adição-padrão na análise de emissão atômica. Uma amostra com uma concentração inicial desconhecida de constituinte $[X]_i$ dá uma intensidade de emissão I_X. Então uma concentração conhecida do padrão, S, é adicionada a uma alíquota da amostra e a intensidade da emissão I_{S+X} é observada para essa segunda solução. A adição do padrão à amostra desconhecida muda a concentração original do constituinte por causa da diluição. Vamos chamar a concentração diluída do constituinte $[X]_f$, onde f significa "final". Designamos a concentração do padrão na solução final como $[S]_f$. (Tenha em mente que as espécies químicas X e S são as mesmas.)

A emissão é diretamente proporcional à concentração do constituinte, então

$$\frac{\text{Concentração de constituinte na solução inicial}}{\text{Concentração de constituinte mais padrão na solução final}} = \frac{\text{sinal da solução inicial}}{\text{sinal da solução final}}$$

$$\textit{Equação da adição padrão:}\ \frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}} \qquad (5\text{-}16)$$

Expressando a concentração diluída do constituinte, $[X]_f$, em termos da concentração inicial do constituinte, $[X]_i$, podemos resolver para $[X]_i$, porque todo o resto da Eq. 5-16 é conhecido.*

EXEMPLO Adição-padrão

Um soro contendo Na^+ fornece um sinal de 4,27 mV em um experimento de emissão atômica. Então 5,00 mL de uma solução 2,08 M de NaCl foram adicionados a 95,0 mL do soro. Esse soro reforçado forneceu um sinal de 7,98 mV. Encontre a concentração original de Na^+ no soro.

SOLUÇÃO O número de moles de NaCl adicionados é (0,00500 L)(2,08 M) = 0,0104 mol, e a concentração final do NaCl adicionado é 0,0104 mol/0,100 L = 0,104 M.

A Eq. 5-16 se torna

$$\frac{[Na^+]_i}{[0{,}104\ M] + 0{,}950[Na^+]_i} = \frac{4{,}27\ mV}{7{,}98\ mV} \Rightarrow [Na^+]_i = 0{,}113\ M$$

Muitas vezes podemos calcular a concentração de uma amostra após ela ser diluída do volume inicial V_i para o volume final V_f. No exemplo anterior, uma solução de NaCl 2,08 M foi diluída de V_i = 5,00 mL para V_f = 5,00 + 95,0 = 100,0 mL. A concentração de NaCl foi diluída de 2,08 M para (V_i/V_f)(2,08 M) = 0,104 M. A quantidade (V_i/V_f) é chamada de **fator de diluição**.** Geralmente usamos fatores de diluição em vez de cálculos mais trabalhosos de número de moles e litros.

Um Procedimento Gráfico para a Adição-padrão

Uma excelente maneira de se efetuar uma adição-padrão está ilustrada na Fig. 5-5. Volumes iguais de amostra desconhecida são pipetados para cada um dos balões volumétricos. Então volumes crescentes de solução-padrão são adicionados a cada balão volumétrico. Por fim, o conteúdo de cada balão é diluído até a marca. Cada balão agora contém a mesma concentração de amostra desconhecida e diferentes concentrações de padrão. (Lembre-se de que o padrão é a mesma substância que está na amostra desconhecida.)

A próxima etapa é analisar cada solução e construir o gráfico na Fig. 5-6. O eixo dos x é a concentração de padrão adicionado *após* ter sido misturada com a amostra. A interseção de x da linha extrapolada é a concentração da amostra desconhecida *após* ela ter sido diluída ao volume final. Na Fig. 5-6, essa concentração é 0,042 M de constituinte. Se a amostra original for diluída por um fator de 10,0 (de 5,00 para 50,0 mL) durante as adições-padrão, então a amostra original contém o constituinte a 0,42 M. A faixa mais útil de adições-padrão aumentará o sinal analítico entre 1,5 e 3 vezes o seu valor original.

Se você ajustar cinco pontos na Fig. 5-6 com uma linha de mínimos quadrados, a incerteza na interseção no eixo dos x (o desvio-padrão de $[X]_i$) é

$$\text{Desvio-padrão de } [X]_f = \frac{s_y}{m}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{m^2\sum(x_i - \bar{x})^2}} \qquad (5\text{-}17)$$

onde s_y é o desvio-padrão de y (Eq. 5-7), m é a inclinação da linha dos mínimos quadrados (Eq. 5-3), n é o número de pontos (5), $\bar{y}$ é o valor médio de y para os cinco pontos e $\bar{x}$ é o valor médio de x para os cinco pontos. A soma dentro da raiz quadrada estende-se sobre todos os cinco pontos.

* Dedução da Eq. 5-16:
$I_X = k[X]_i$, onde k é a constante de proporcionalidade
$I_{S+X} = k([S]_f + [X]_f)$, onde k é a mesma constante
Dividindo uma equação pela outra, temos

$$\frac{I_X}{I_{S+X}} = \frac{k[X]_i}{k([S]_f + [X]_f)} = \frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f}$$

** Concentração final

$$= \underbrace{\left(\frac{V_i}{V_f}\right)}_{\textbf{Fator de diluição}} \times \text{Concentração inicial}$$

O fator de diluição não é novo. Ele vem diretamente da Eq. 1-3.

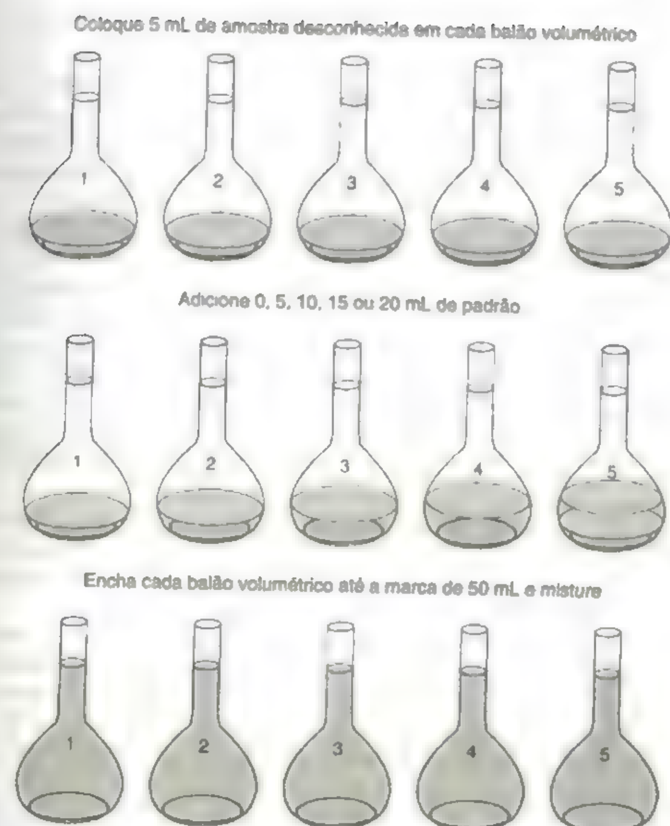
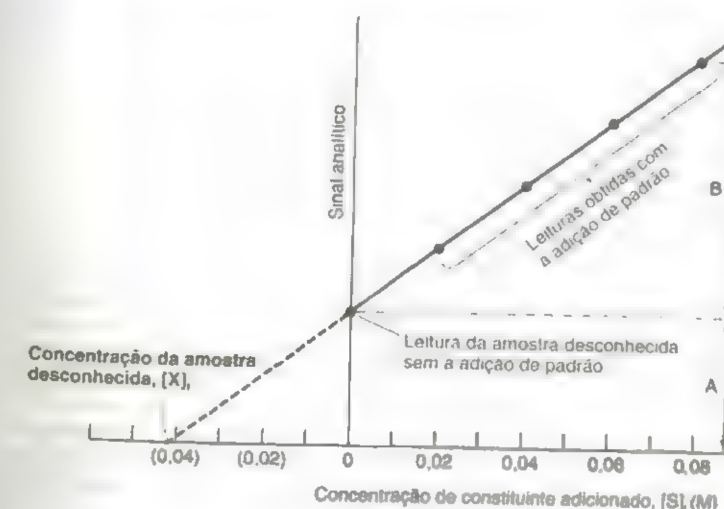


Fig. 5-5 Experimento de adição-padrão. Suponha que a solução estoque que é adicionada a cada balão volumétrico contenha o padrão a 0,200 M. No final do procedimento, o balão 1 não contém adição de padrão. O balão 2 contém padrão a 0,0200 M (i.e., 5,00 mL diluídos a 50,0 mL). Os balões 3, 4 e 5 contêm padrão a 0,0400, 0,0600 e 0,0800 M, respectivamente.



A equação da reta na Fig. 5-6 é $y = mx + b$. A interseção com o eixo dos x é obtida fazendo-se $y = 0$:
$0 = mx + b$
$x = -b/m$

Fig. 5-6 Tratamento gráfico do experimento de adição-padrão na Fig. 5-5. Adições-padrão deverão aumentar o sinal analítico entre 1,5 e 3 vezes o seu valor inicial (i.e., B = 0,5A para 2A).

5-4 Padrões Internos

Um **padrão interno** é uma quantidade conhecida de um composto, diferente do constituinte em análise, que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do constituinte em análise é comparado com o sinal do padrão interno para encontrar a quantidade do constituinte presente. Quando a resposta relativa de um instrumento para o constituinte em análise e o padrão permanece constante sobre uma faixa de concentração, dizemos que há uma resposta linear. Para trabalhos críticos, este assunto deverá ser verificado porque ele não é sempre verdadeiro.[1]

Padrões internos são especialmente úteis para análises nas quais a quantidade de amostra analisada ou a resposta do instrumento varia ligeiramente de corrida para corrida por razões que são de difícil controle. Por exemplo, taxas de fluxo de gás ou líquido que variam por um pequeno percentual em um experimento cromatográfico (Fig. 0-4) podem mudar a resposta do detector. Uma curva de calibração é exata apenas para um conjunto de condições sob as quais ela foi obtida. Entretanto, a resposta *relativa* do detector para o constituinte em análise e o padrão é normalmente constante sobre uma ampla faixa de condições. Se o sinal do padrão aumentar de 8,4% por causa de uma mudança na taxa de fluxo do solvente, o sinal do constituinte em análise normalmente também aumentará 8,4%. Desde que a concentração do padrão seja conhecida, a concentração correta do constituinte em análise pode ser calculada. Padrões internos são muito utilizados em cromatografia porque as pequenas quantidades de solução de amostra injetadas no cromatógrafo não são muito reprodutíveis em alguns experimentos.

Padrões internos são também desejáveis quando a perda da amostra pode ocorrer durante a etapa de preparo da mesma antes da análise. Se uma quantidade conhecida de padrão é adicionada à amostra desconhecida antes de qualquer manipulação, a razão entre o padrão e o constituinte em análise permanece constante porque a mesma fração de cada um é perdida em qualquer operação.

Para usar um padrão interno, uma mistura conhecida de padrão e constituinte em análise é preparada para medir a resposta relativa do detector para as duas espécies. No cromatograma na Fig. 5-7, a área sob cada pico é proporcional à concentração das espécies injetadas dentro da coluna. Entretanto, o detector geralmente possui uma resposta diferente para cada componente. Por exemplo, se o constituinte em análise (X) e o padrão interno (S) possuem concentrações de 10,0 mM, a área sob o pico do constituinte em análise pode ser 2,30 vezes maior que a área sob o pico do padrão. Dizemos que o **fator de resposta**, *F*, é 2,30 vezes maior para X do que para S.

$$\text{Fator de resposta:}\quad \frac{\text{Área do sinal do constituinte}}{\text{Concentração do constituinte}} = F\left(\frac{\text{área do sinal do constituinte}}{\text{concentração do padrão}}\right) \qquad (5\text{-}18)$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

[X] e [S] são as concentrações do constituinte e do padrão *após eles terem sido misturados entre si*. A Eq. 5-18 é aplicada na resposta linear tanto para o constituinte quanto para o padrão.

EXEMPLO Usando um Padrão Interno

Em um experimento preliminar, uma solução contendo 0,0837 M de X e 0,0666 M de S fornece picos com áreas de $A_X = 423$ e $A_S = 347$. (As áreas são medidas em unidades arbitrárias pelo computador do instrumento.) Para analisar a amostra desconhecida, 10,0 mL de uma solução 0,146 M de S foram adicionados a 10,0 mL da amostra desconhecida, e a mistura foi diluída a 25,0 mL em um balão volumétrico. A mistura forneceu o cromatograma na Fig. 5-7, para a qual $A_X = 553$ e $A_S = 582$. Encontre a concentração de X na amostra desconhecida.

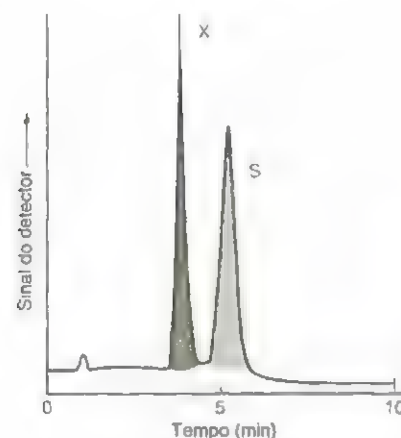


Fig. 5-7 Separação cromatográfica da amostra desconhecida (X) e padrão interno (S). Uma quantidade conhecida de S foi adicionada à amostra desconhecida. As áreas relativas dos sinais de X e S permitem-nos encontrar a quantidade de X presente na mistura. É necessário primeiro medir a resposta relativa do detector para cada composto. Esta figura mostra um *cromatograma*, que é um gráfico da resposta do detector versus tempo.

SOLUÇÃO Primeiro utilize a mistura padrão para encontrar o fator de resposta na Eq. 5-18:

$$\textit{Mistura padrão:}\qquad \frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{423}{0{,}0837} = F\left(\frac{347}{0{,}0666}\right) \Rightarrow F = 0{,}970_0$$

Na mistura da amostra desconhecida mais o padrão, a concentração de *S* é

$$[S] = \underbrace{(0{,}146\ \text{M})}_{\text{Concentração inicial}}\underbrace{\left(\frac{10{,}0}{25{,}0}\right)}_{\textbf{Fator de diluição}} = 0{,}0584\ \text{M}$$

Utilizando o fator de resposta conhecido, substituímos anteriormente na Eq. 5-18 para encontrar a concentração do constituinte na mistura:

$$\textit{Mistura desconhecida:}\qquad \frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{553}{[X]} = 0{,}970_0\left(\frac{582}{0{,}0584}\right) \Rightarrow [X] = 0{,}0572_1\ \text{M}$$

Como X foi diluído de 10,0 para 25,0 mL quando a mistura com S foi preparada, a concentração original de X na amostra desconhecida foi de $(25{,}0/10{,}0) \times (0{,}0572_1\ \text{M}) = 0{,}143$ M.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Planilha de mínimos quadrados para os dados da Tabela 5-1						
2							
3	Número de	x	y	xy	x^2	d	d^2
4	Pontos (n) =	1	2	2	1	0.0385	0.0015
5	4	3	3	9	9	-0.1923	0.0370
6		4	4	16	16	0.1923	0.0370
7		6	5	30	36	-0.0385	0.0015
8				Somas de Coluna			
9		14	14	57	62	0.0000	0.0769
10							
11	D =	dv-pd(y)=		A12 = $A$5*E9-B9*B9			
12	52	0.1961		A14 = (D9*$A$5-B9*C9)/$A$12			
13	m =	dv-pd(m)=		A16 = (E9*C9-D9*B9)/$A$12			
14	0.6154	0.0544		B12 = SQRT(G9/($A$5-2))			
15	b =	dv-pd(b)=		B14 = $B$12*SQRT($A$5/$A$12)			
16	1.3462	0.2141		B16 = $B$12*SQRT(E9/$A$12)			
17				F4 = C4-$A$14*B4-$A$16			
18							
19	Encontrando incerteza em x com a Eq. 5-15:						
20							
21	y medido =			Número de valores repetidos de y medido (k)			
22	2.72						1
23	x calculado =					Incerteza em x =	
24	2.2325						0.3735
25							
26	x Calculado na célula A24 = (A22 -A16)/A14						
27	Incerteza em x na célula G24 =						
28	(B12/A14)*SQRT ((1/G22)+A24*A24*A5/A12+E9/A12-2*A24*B9/A12)						

Fig. 5-8 Planilha eletrônica de análise linear dos mínimos quadrados [dv-pd(y) = desvio-padrão(y); dv-pd(m) = desvio-padrão(m); dv-pd(b) = desvio-padrão(b)].

5-5 Uma Planilha Eletrônica para os Mínimos Quadrados

A Fig. 5-8 traduz os cálculos dos mínimos quadrados da Tabela 5-1 em uma planilha eletrônica. Coloque os valores de x e y nas colunas B e C e o número total de pontos ($n = 4$) na célula A5. Calcule os produtos xy e x^2 nas colunas D e E. Calcule as somas das colunas B até G na linha 9. Por exemplo, você pode encontrar a soma dos valores de xy nas células D4 até D9 com a relação "= Sum(D4:D9)". Os parâmetros dos mínimos quadrados D, m e b são calculados nas células A12, A14 e A16 usando as Eqs. 5-3 até 5-5. Os desvios verticais, d, na coluna F fazem uso da inclinação e da interseção. A coluna G contém os quadrados dos desvios. Calcule os desvios-padrão s_y, s_m e s_b nas células B12, B14 e B16, usando as Eqs. 5-7 até 5-9. Documente todas as fórmulas na planilha eletrônica.

Na parte inferior da planilha eletrônica use a Eq. 5-15 para avaliar a incerteza em um valor derivado de x. Entre com um valor medido de y na célula A22 e calcule os valores derivados de x e suas incertezas nas células A24 e G24. Essa planilha eletrônica nos diz que, para um valor observado de $y = 2,72$ na Fig. 5-1, o valor de x é $2,2_1 \pm 0,3_2$. Se vários valores de y são medidos, então a célula G22 conterá o número de medidas e a célula A22 terá o valor médio de y.

Termos para Compreensão

adição-padrão	fator de diluição	matriz	resposta linear
curva de calibração	fator resposta	método dos mínimos quadrados	solução em branco
determinante	inclinação	padrão interno	solução-padrão
efeito matriz	interseção em y		

Resumo

Uma curva de calibração mostra a resposta de uma análise química para quantidades conhecidas (soluções-padrão) do constituinte em análise. Quando há uma resposta linear, o sinal analítico corrigido (= sinal da amostra − sinal do branco) é proporcional à quantidade de constituinte. Soluções em branco são preparadas a partir dos mesmos reagentes e solventes usados para preparar os padrões e amostras desconhecidas, mas o branco não possui adição intencional de constituinte. O branco nos diz a resposta do procedimento para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes. O valor em branco é subtraído dos valores medidos dos padrões antes de construir a curva de calibração. O valor em branco é subtraído da resposta de uma amostra desconhecida antes de se calcular a quantidade de constituinte na amostra desconhecida.

O método dos mínimos quadrados é usado para determinar a equação da "melhor" linha reta através de pontos experimentais. Você deverá ser capaz de usar as Eqs. 5-3 a 5-5 e 5-7 a 5-9 para calcular a declividade dos mínimos quadrados e a interseção e seus desvios-padrão. Você deverá ser capaz de usar as Eqs. 5-14 ou 5-15 para estimar a incerteza em uma quantidade medida de uma curva de calibração. Uma planilha eletrônica simplifica grandemente os cálculos dos mínimos quadrados.

Uma adição-padrão é uma quantidade conhecida de constituinte em análise adicionada a uma amostra desconhecida para aumentar a concentração do constituinte de uma quantidade conhecida. Adições-padrão são freqüentemente usadas para calibrar a resposta de um procedimento analítico quando os efeitos de matriz são importantes. Um efeito de matriz é a mudança no sinal analítico causada por qualquer outra coisa que não o constituinte em análise presente na amostra. Você deverá ser capaz de usar a Eq. 5-16 para calcular a quantidade de constituinte em análise em um experimento de adição-padrão. Adições-padrão múltiplas são usadas para construir o gráfico na Fig. 5-6. A concentração de constituinte na amostra desconhecida é a interseção negativa em x na Fig. 5-6.

Um padrão interno é uma quantidade conhecida de um composto, diferente do constituinte em análise, que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do constituinte é comparado com o sinal do padrão interno para encontrar quanto de constituinte está presente. Padrões internos são especialmente úteis quando a quantidade de amostra analisada não é muito reprodutível, quando a resposta absoluta interna do instrumento varia de corrida para corrida por razões que são difíceis de se controlar, ou quando perdas descontroladas de amostra ocorrem durante o preparo da amostra. O fator de resposta refere-se à resposta relativa do detector ao constituinte e ao padrão para suas concentrações relativas. Você deverá ser capaz de usar a Eq. 5-18 para calcular um fator de resposta e para medir a quantidade de constituinte em uma amostra desconhecida.

Exercícios

5-A *Curva de calibração.* Um procedimento comum para a determinação de proteína é o ensaio de ligação de corante de Bradford.[4] Neste método, um corante liga-se à proteína e, como conseqüência, a cor do corante muda de marrom para azul. A intensidade da cor azul (medida pela absorvância da luz a um comprimento de onda de 595 nm) é proporcional à quantidade de proteína presente.

Proteína (μg):				
0,00	9,36	18,72	28,08	37,44
Absorvância em 595 nm:				
0,466	0,676	0,883	1,086	1,280

(a) Determine a equação da reta dos mínimos quadrados através desses pontos na forma $y = [m(\pm s_m)]x + [b(\pm s_b)]$ com um razoável número de algarismos significativos.
(b) Faça um gráfico mostrando os dados experimentais e a linha reta calculada.
(c) Uma amostra desconhecida de proteína forneceu uma absorvância de 0,973. Calcule quantos microgramas de proteína estão presentes na amostra e estime sua incerteza com o método da Eq. 5-14 e também com a Eq. 5-15.

5-B. *Adição-padrão.* Uma amostra desconhecida de Ni^{2+} forneceu uma corrente de 2,36 μA em uma análise eletroquímica. Quando 0,500 mL de solução de Ni^{2+} 0,0287 M são adicionados a 25,0 mL da amostra desconhecida, a corrente aumenta para 3,79 μA.
(a) Denotando a concentração inicial da amostra desconhecida como $[Ni^{2+}]_i$, escreva uma expressão para a concentração final $[Ni^{2+}]_f$ após misturar 25,0 mL da amostra desconhecida com 0,500 mL de padrão. Use o fator de diluição para esse cálculo.
(b) De uma maneira similar, escreva a concentração final de Ni^{2+} do padrão adicionado, designada como $[S]_f$.
(c) Encontre $[Ni^{2+}]_i$ na amostra desconhecida.

5-C. *Padrão interno.* Uma solução foi preparada pela mistura de 5,00 mL de uma amostra desconhecida (elemento X) com 2,00 mL de uma solução contendo 4,13 μg de padrão (elemento S) por mililitro e diluída a 10,0 mL. O sinal medido em um experimento de absorção atômica foi (sinal devido a X)/(sinal devido a S) = 0,808. Em um experimento separado, foi encontrado que para concentrações iguais de X e S, o sinal devido a X foi 1,31 vez mais intenso que o sinal devido a S. Encontre a concentração de X na amostra desconhecida.

Problemas

Mínimos Quadrados Lineares

5-1. Uma linha reta é traçada através dos pontos $(3,0, -3,87 \times 10^4)$, $(10,0, -12,99 \times 10^4)$, $(20,0, -25,93 \times 10^4)$, $(30,0, -38,89 \times 10^4)$ e $(40,0, -51,96 \times 10^4)$, usando o método dos mínimos quadrados. Os resultados são $m = -1,29872 \times 10^4$, $b = 256,695$, $s_m = 13,190$, $s_b = 323,57$ e $s_y = 392,9$. Expresse a inclinação e a interseção e suas incertezas com quantidades razoáveis de algarismos significativos.

5-2. Aqui está um problema de mínimos quadrados que você pode fazer à mão com uma calculadora. Encontre a inclinação, a interseção e seus desvios-padrão para uma linha reta traçada dos pontos $(x, y) = (0, 1), (2, 2)$ e $(3, 3)$. Faça um gráfico mostrando os três pontos e a linha. Coloque barras de erros ($\pm s_y$) nos pontos.

5-3. Monte uma planilha eletrônica como a da Fig. 5-8 para resolver problemas de mínimos quadrados lineares, incluindo cálculos de desvios-padrão s_y, s_m e s_b. Use sua planilha eletrônica para reproduzir os resultados na Fig. 5-8.

5-4. Use um programa para gráficos para plotar os resultados do problema anterior. Coloque verticalmente as barras de erro ($\pm s_y$) para cada ponto. Faça o programa desenhar a linha reta dos mínimos quadrados através dos dados. (*Nota*: A maioria dos programas gráficos pode desenhar a linha dos mínimos quadrados automaticamente. Use essa característica rotineiramente para examinar a qualidade de seus dados.)

Curvas de Calibração

5-5 Explique a declaração: "A validade de uma análise química depende em última análise da medida da resposta do procedimento analítico para padrões conhecidos."

5-6. Suponha que você realiza um procedimento analítico para gerar uma curva de calibração do tipo que é mostrado na Fig. 5-3. Então você analisa uma amostra desconhecida e encontra uma absorvância que fornece uma concentração negativa para o constituinte em análise. O que significa isso?

5-7. Usando a curva de calibração na Fig. 5-3, encontre a quantidade de uma proteína desconhecida que forneceu uma absorvância de 0,264 quando um branco possui uma absorvância de 0,095.

5-8. Considere o problema de mínimos quadrados ilustrado na Fig. 5-1. Suponha que uma única nova medida produza um valor de y de 2,58.
(a) Use o método da Eq. 5-14 para calcular o valor correspondente de x e sua incerteza.
(b) Use o método da Eq. 5-15 para calcular a incerteza em x.
(c) Suponha que você mediu y quatro vezes e a média é 2,58. Use a Eq. 5-15 para calcular a incerteza baseada em quatro medidas, não em uma.

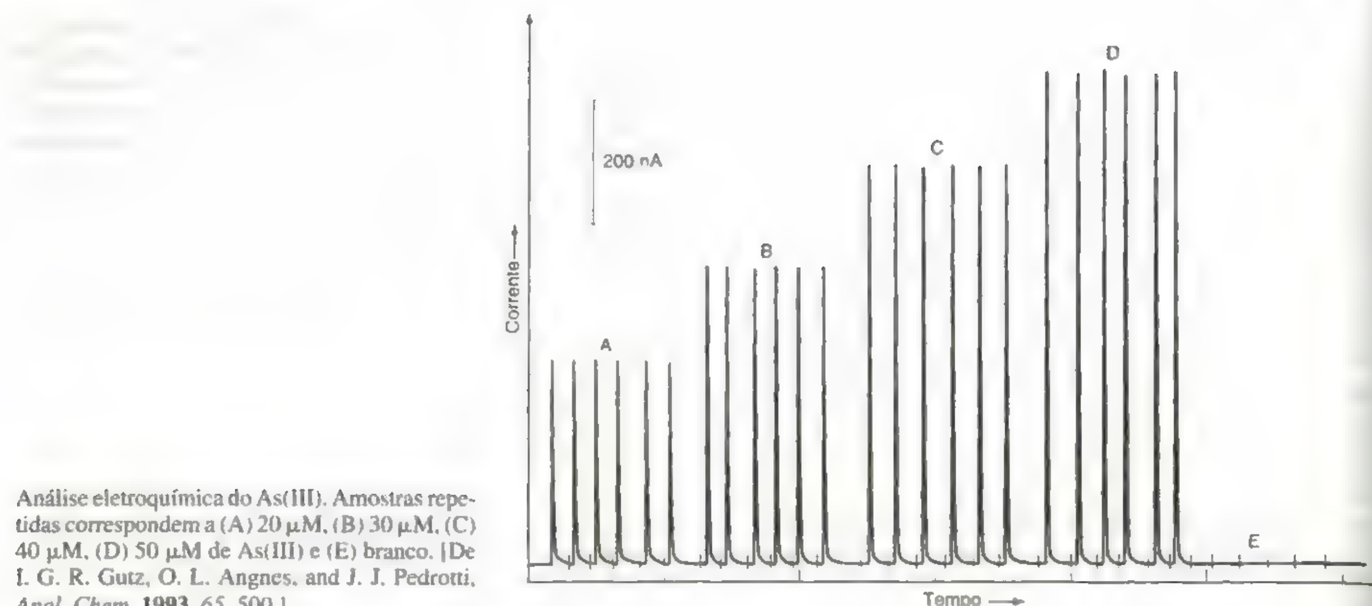
5-9. Considere a curva de calibração linear na Fig. 5-3. Suponha que você encontre valores de absorvância de 0,265, 0,269, 0,272 e 0,258 para quatro amostras idênticas de uma amostra desconhecida e absorvâncias de 0,099, 0,091, 0,101 e 0,097 para quatro brancos.
(a) Encontre a média e o desvio-padrão da absorvância da amostra desconhecida e do branco.
(b) Encontre a absorvância correta (e sua incerteza) subtraindo a média do branco da absorvância média da amostra desconhecida. Considere os desvios-padrão como a incerteza em cada quantidade.
(c) Substitua para y a absorvância correta (e sua incerteza) de **(b)** na equação da linha de calibração: $y = 0,0163_0(\pm 0,0002_2)x + 0,004_7(\pm 0,002_6)$. Resolva para x (= microgramas de proteína) e suas incertezas.
(d) Suponha que, em vez de fazer quatro medidas da amostra desconhecida e quatro brancos, você apenas faça uma medida para a amostra desconhecida e um branco e obtenha uma absorvância corrigida de 0,169. Como você não sabe a incerteza associada com essa absorvância corrigida, use $s_y = 0,005_9$ calculado com a Eq. 5-7 como uma estimativa de sua incerteza. Encontre o teor em microgramas de proteína e sua incerteza.

5-10. O sinal espectrométrico de massas medido para concentrações-padrão de metano em hidrogênio é dado a seguir:

CH_4 (vol %):						
0	0,062	0,122	0,245	0,486	0,971	1,921
Sinal (mV):						
9,1	47,5	95,6	193,8	387,5	812,5	1 671,9

(a) Construa uma curva de calibração. Primeiro, subtraia o valor do branco (9,1) dos outros valores. Então use o método dos mínimos quadrados para encontrar a inclinação, a interseção e suas incertezas.
(b) Medidas múltiplas de uma amostra desconhecida fornece sinais de 152,1; 154,9; 153,9 e 155,1 mV, e as medidas de um branco forneceram 8,2, 9,4, 10,6 e 7,8 mV. Encontre a média e o desvio-padrão da amostra desconhecida e do branco.
(c) Encontre o sinal corrigido (e sua incerteza) por subtração da média dos brancos do sinal médio da amostra desconhecida. Considere os desvios-padrão para saber as incertezas de cada quantidade.
(d) Use as respostas de **(a)** e **(c)** para encontrar a concentração (e sua incerteza) da amostra desconhecida.

5-11. A figura a seguir fornece múltiplas medidas da concentração de As(III) por um método eletroquímico.



Análise eletroquímica do As(III). Amostras repetidas correspondem a (A) 20 μM, (B) 30 μM, (C) 40 μM, (D) 50 μM de As(III) e (E) branco. [De I. G. R. Gutz, O. L. Angnes, and J. J. Pedrotti, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 500.]

(a) Utilizando uma régua milimetrada, meça a altura de cada pico aproximadamente a 0,1 mm. Notando o comprimento que corresponde a 200 nA na figura, faça uma tabela mostrando a corrente observada (nA) para cada concentração (μM) de As(III). Os brancos parecem próximos de 0, então o desprezaremos neste problema.
(b) Construa uma curva de calibração com 24 pontos (A–D) e encontre a inclinação, a interseção e suas incertezas e o desvio-padrão de y (s_y), usando o método dos mínimos quadrados.
(c) Calcule a concentração (e sua incerteza) de As(III) em uma amostra desconhecida que fornece uma corrente de 501 ($\pm s_y$) nA.

5-12. *Curva de calibração não-linear.* Seguindo o procedimento no Boxe 5-1, encontre quantos microgramas (μg) de proteína estão contidos em uma amostra com uma absorvância corrigida de 0,350 na Fig. 5-3.

5-13. *Curva de calibração logarítmica.* Os dados de calibração que giram em torno de cinco ordens de magnitude para uma determinação eletroquímica do *p*-nitrofenol são dados na tabela a seguir.

p-nitrofenol (μg/mL)	Corrente (nA)	*p*-nitrofenol (μg/mL)	Corrente (nA)
0,0100	0,215	3,00	66,7
0,0299	0,846	10,4	224
0,117	2,65	31,2	621
0,311	7,41	107	2020
1,02	20,8	310	5260

Dados da Figura 4 de L. R. Taylor, *Am. Lab., February* 1993, p. 44.

Se você tentar plotar esses dados em um gráfico linear estendendo-se de 0 a 310 μg/mL e de 0 a 5260 nA, muitos dos pontos deverão ser agrupados próximo à origem. Para manusear os dados com essa faixa ampla, um gráfico logarítmico será útil.
(a) Faça um gráfico do log (corrente) versus log (concentração). Sobre que faixa o log-log da calibração é linear?
(b) Encontre a equação da linha na forma log (corrente) = $m \times$ log (concentração) + b.
(c) Encontre a concentração de *p*-nitrofenol correspondente ao sinal de 99,9 nA.

5-14. Utilize uma planilha eletrônica para preparar um gráfico análogo à Fig. 5-4 a partir dos quatro pontos na Tabela 5-1. Use a Eq. 5-15 para calcular a incerteza em x para y = 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5 e 6. Plote essas incertezas como barras de erro na direção de x como mostrado na Fig. 5-4. De quanto é o aumento da incerteza em x para $y = 1$ em relação ao valor central ($y = 3,5$)?

Adição-padrão

5-15. Por que é desejável no método da adição-padrão se adicionar um pequeno volume de padrão concentrado em vez de um grande volume de padrão diluído?

5-16. Uma mostra desconhecida de Cu^{2+} fornece uma absorvância de 0,262 em uma análise de absorção atômica. Então 1,00 mL de uma solução contendo 100,0 ppm (= μg/mL) de Cu^{2+} foi misturada com 95,0 mL da amostra desconhecida, e a mistura foi diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. A absorvância da nova solução foi de 0,500.
(a) Indique a concentração inicial de Cu^{2+} na amostra desconhecida como $[Cu^{2+}]_i$, escreva uma expressão para a concentração final, $[Cu^{2+}]_f$, após a diluição. A unidade de concentração é ppm
(b) De uma maneira similar, escreva a concentração final do padrão de Cu^{2+} adicionado, designado como $[S]_f$.
(c) Encontre $[Cu^{2+}]_i$ na amostra desconhecida.

5-17. *Gráfico de adição-padrão.* Um ensaio para a substância X é baseado na sua habilidade de catalisar uma reação que produz a substância Y radioativa. A quantidade de Y produzida em um tempo fixo é proporcional à concentração de X na solução. Uma amostra desconhecida contendo X em uma quantidade desconhecida de uma matriz complexa e com um volume inicial de 50,0 mL foi tratada com incrementos de uma solução-padrão de X 0,531 M, e foram obtidos os seguintes resultados:

Volume de X adicionado (μL):				
0	100,0	200,0	300,0	400,0
Contagem/min de radioatividade de Y:				
1.084	1.844	2.473	3.266	4.010

(a) Prepare um gráfico como o da Fig. 5-6 e encontre a concentração de X na amostra desconhecida original.

(b) Use a Eq. 5-17 para encontrar a incerteza na resposta de (a).

Padrões Internos

5-18. Estabeleça quando adições-padrão e padrões internos, em vez de curvas de calibração, são desejáveis, e por quê.

5-19. Uma solução contendo X a 3,47 mM (constituinte em análise) e S a 1,72 mM (padrão) forneceu picos de área de 3.473 e 10.222, respectivamente, em uma análise cromatográfica. Então 1,00 mL de uma solução 8,47 mM de S foi adicionado a 5,00 mL da amostra desconhecida de X, e a mistura foi diluída a 10,0 mL. Essa solução forneceu picos de área de 5.428 e 4.431 para X e S, respectivamente.
(a) Calcule o fator de resposta para o constituinte em análise.
(b) Encontre a concentração de S (mM) nos 10,0 mL da solução misturada.
(c) Encontre a concentração de X (mM) nos 10,0 mL da solução misturada.
(d) Encontre a concentração de X na amostra original.

5-20 O clorofórmio é um padrão interno na determinação do pesticida DDT em uma análise polarográfica na qual cada composto é reduzido na superfície de um eletrodo. Uma mistura contendo clorofórmio a 0,500 mM e DDT a 0,800 mM fornece sinais de 15,3 μA para o clorofórmio e 10,1 μA para o DDT. Uma solução desconhecida (10,0 mL) contendo DDT foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL e foram adicionados 10,2 μL de clorofórmio (PM 119,39, densidade = 1,484 g/mL). Após diluída a marca de aferição com solvente, foram observados os sinais polarográficos de 29,4 e 8,7 μA para o clorofórmio e DDT, respectivamente. Encontre a concentração de DDT na amostra desconhecida.

Juntando os Pedaços

5-21. *Intervalo de confiança para curva de calibração.* Para usar uma curva de calibração baseada em n pontos, medimos um novo valor de y e calculamos o valor de x correspondente. A incerteza de um desvio-padrão em x e s_x é dada pela Eq. 5-15. Podemos expressar um *intervalo de confiança* para x usando t de Student:

$$\text{Intervalo de confiança} = x \pm ts_x$$

onde t é da Tabela 4-2 para $n - 2$ graus de liberdade.

Uma curva de calibração com base em $n = 10$ pontos conhecidos foi usada para medir a quantidade de proteína em uma amostra desconhecida. Com base na Eq. 5-15, o resultado foi proteína = $15{,}2_2$ ($\pm 0{,}4_6$) μg. Encontre os intervalos de confiança de 90% e 99% para a quantidade de proteína na amostra.

5-22. *Intervalo de confiança para adição-padrão.* Para um gráfico de adição-padrão (Fig. 5-6), a Eq. 5-17 fornece a incerteza de um desvio-padrão na interseção de x. Se existem n pontos na linha (incluindo o ponto sem adição de padrão), o intervalo de confiança para a interseção de x é $\pm t \times$ (desvio-padrão da interseção de x) como no problema anterior. Suponha que a interseção de x na Fig. 5-6 seja $-0{,}042_3 \pm 0{,}002_1$ M (onde $\pm 0{,}002_1$ é o desvio-padrão calculado com a Eq. 5-17). Encontre os intervalos de confiança de 90% e 99% expressos na forma $[X]_i = 0{,}042_3$ (± ?).

Notas e Referências

1. Para aplicar procedimentos simples de mínimos quadrados a problemas não-lineares, veja D. C. Harris, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 119; e R. de Levie, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 11. O caso no qual tanto a coordenada x quanto a coordenada y possuem incertezas substanciais é tratado por P. J. Ogren and J. R. Norton, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, A131; D. York, *Can. J. Phys.* **1966**, *44*, 1079; e J. A. Irvin and T. I. Quickenden, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 711. Uma abordagem geral para adequação de mínimos quadrados em curvas não-lineares é dada por W. E. Wentworth, *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 96, 162. O significado estatístico dos parâmetros dos mínimos quadrados é discutido por M. D. Pattengill and D. E. Sands, *J. Chem. Ed.* **1979**, *56*, 244; e E. Heilbronner, *J. Chem. Ed.* **1979**, *56*, 240.

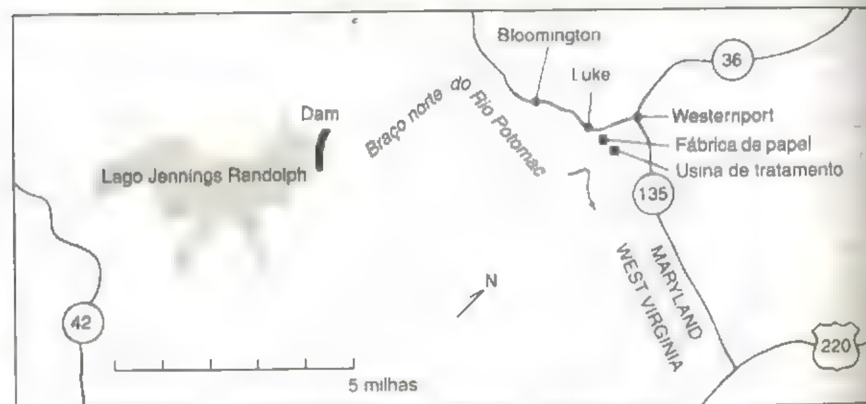
2. M. Bader, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 703.

3. J. R. Troost and E. Y. Olavasen (*Anal. Chem.* **1996**, *68*, 708) descobriram que um procedimento de cromatografia da U.S. Environmental Protection Agency possui uma resposta não-linear em vários instrumentos. Considerar que o fator resposta foi constante, induziu a erros maiores que 40%.

4. M. Bradford, *Anal. Biochem.* **1976**, *72*, 248.

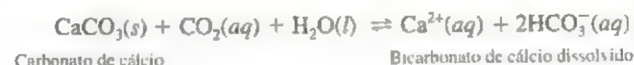
Equilíbrio Químico no Meio Ambiente





A fábrica de papel no rio Potomac próxima a Westernport, Maryland, neutraliza a drenagem ácida de mina contida na água. A montante da fábrica, o rio é ácido e sem vida; abaixo da fábrica, o rio tem vida abundante. [Foto cortesia C. Dalpra, Potomac River Basin Commission.]

Parte do braço norte do rio Potomac corre claramente cristalino através das pitorescas montanhas Apalaches, porém não tem vida — vítima da drenagem ácida de uma mina de carvão abandonada. Quando o rio passa pela estação de tratamento de despejo de água de uma fábrica de papel, perto de Westernport, Maryland, o pH eleva-se de valor ácido letal de 4,5, ao valor neutro de 7,2, no qual peixes e plantas vicejam. Esse feliz "acidente" ocorre porque o carbonato de cálcio saído da fábrica de papel dá o equilíbrio com quantidades maciças de dióxido de carbono da respiração bacteriana na estação de tratamento de esgoto. O bicarbonato solúvel resultante neutraliza a acidez do rio e restaura a vida a jusante da estação.[1]



$$\underset{\text{Carbonato de cálcio}}{CaCO_3(s)} + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato de cálcio dissolvido}}{Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)}$$



$$\underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{Ácido no rio}}{H^+(aq)} \xrightarrow{\text{neutralização}} CO_2(g) + H_2O(l)$$

CAPÍTULO 6

Equilíbrio Químico

O equilíbrio rege diversos fenômenos, desde a duplicação de proteínas em células humanas até a ação da chuva ácida em minerais e as reações aquosas usadas em química analítica. Neste capítulo vamos estudar o equilíbrio que envolve a solubilidade de compostos iônicos, a formação de complexos e reações ácido-base. O equilíbrio químico provê um fundamento não só para a análise química mas também para outras áreas da ciência, tais como a bioquímica, a geologia e a oceanografia.

6-1 A Constante de Equilíbrio

Para a reação



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (6\text{-}1)$$

escrevemos a **constante de equilíbrio**, K, na forma

Constante de equilíbrio:
$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (6\text{-}2)$$

onde as letras minúsculas sobrescritas significam coeficientes estequiométricos e cada letra maiúscula representa uma espécie química. O símbolo [A] representa a concentração de A relativa ao seu estado-padrão (definido adiante). Por definição, *uma reação é favorecida quando $K > 1$.*

No cálculo termodinâmico da constante de equilíbrio, cada quantidade na Eq. 6-2 é expressa como a *razão* da concentração de uma espécie para a sua concentração no **estado-padrão**. Para solutos, o estado-padrão é 1 M. Para gases, o estado-padrão é 1 atm; e para sólidos e líquidos, o estado-padrão é o sólido ou o líquido puro. Compreende-se que o termo [A] na Eq. 6-2 realmente significa [A]/(1 M) se A é um soluto. Se D é um gás, [D] significa na verdade (pressão de D em atmosferas)/(1 atm). Para enfatizar que [D] significa a pressão de D, usualmente escrevemos P_D no lugar de [D]. Os termos da Eq. 6-2 são na verdade adimensionais; portanto, todas as constantes de equilíbrio são adimensionais.

Para que razões [A]/(1 M) e [D]/(1 atm) sejam adimensionais, [A] *deve* ser expressa em número de moles por litro (M), e [D] *deve* ser expressa em atmosferas. Se C for um líquido ou sólido puro, a razão [C]/(concentração de C em seu estado-padrão) poderá ser igual à unidade (1) porque o estado-padrão é o sólido ou líquido puro. Se [C] é o solvente, a concentração é bem próxima à do líquido C puro, e o valor de [C] permanecerá essencialmente 1.

A lição de casa é: Em cálculos de constante de equilíbrio,

1. A concentração de solutos deve ser expressa em número de moles por litro.
2. As concentrações de gases devem ser expressas em atmosferas.
3. As concentrações de sólidos, líquidos e solventes puros são omitidas porque são iguais à unidade.

Essas convenções são arbitrárias, mas você deve usá-las se deseja usar valores tabelados de constantes de equilíbrio, potenciais-padrão de redução e energias livres.

Manipulando Constantes de Equilíbrio

Considere a reação

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Se a direção da reação é reversa, o novo valor de K é simplesmente o recíproco do valor original de K.

Constante de equilíbrio para reação reversa:

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \qquad K_1' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = 1/K_1$$

Se duas reações são somadas, o novo valor de K é igual ao produto dos dois valores individuais:

$$\begin{array}{ll} HA \rightleftharpoons \cancel{H^+} + A^- & K_1 \\ \cancel{H^+} + C \rightleftharpoons CH^+ & K_2 \\ \hline HA + C \rightleftharpoons A^- + CH^+ & K_3 \end{array}$$

Constante de equilíbrio para soma de reações:

$$K_3 = K_1K_2 = \frac{[\cancel{H^+}][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[CH^+]}{[\cancel{H^+}][C]} = \frac{[A^-][CH^+]}{[HA][C]}$$

Se n reações são somadas, a constante de equilíbrio total é o produto de todas as n constantes de equilíbrios individuais.

EXEMPLO Combinando Constantes de Equilíbrio

A constante de equilíbrio para a reação

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

é chamada de K_w (= $[H^+][OH^-]$) e possui o valor de $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25°C. Dada a equação

$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_{NH_3} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

encontre a constante de equilíbrio para a reação

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+$$

SOLUÇÃO A terceira reação pode ser obtida invertendo-se a segunda reação e adicionando-a à primeira reação:

$$\begin{array}{lll} \cancel{H_2O} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{OH^-} & & K_1 = K_w \\ NH_4^+ + \cancel{OH^-} \rightleftharpoons NH_3(aq) + \cancel{H_2O} & & K_2 = 1/K_{NH_3} \\ \hline NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3(aq) & & K_3 = K_w \cdot \dfrac{1}{K_{NH_3}} = 5{,}6 \times 10^{-10} \end{array}$$

6-2 Equilíbrio e Termodinâmica

A constante de equilíbrio é diretamente relacionada à termodinâmica da reação química. O calor absorvido ou liberado pela reação (*entalpia*) e o grau de desordem dos reagentes e produtos (*entropia*) contribuem independentemente para o grau em que a reação é favorecida ou desfavorecida.

Entalpia

A **variação de entalpia**, ΔH, para a reação é o calor absorvido quando a reação ocorre sob uma pressão constante. A *variação da entalpia-padrão*, $\Delta H°$, refere-se ao calor absorvido quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados-padrão:[1]

$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H° = -75{,}15 \text{ kJ/mol a } 25°C \qquad (6\text{-}3)$$

[1]A definição precisa de estado-padrão contém sutilezas que fogem ao escopo deste livro. Para a Reação 6-3, o estado-padrão de H^+ ou Cl^- é o estado hipotético no qual cada íon está presente na concentração de 1 M, mas comporta-se como se estivesse em uma solução de diluição infinita. Assim, a concentração padrão é 1 M, mas a conduta física padrão é que poderia ser observada em uma solução muito diluída na qual cada íon não é afetado pelos íons ao redor.

O sinal negativo de $\Delta H°$ indica que o calor é liberado pela Reação 6-3 — a solução torna-se morna. Para outras reações, ΔH é positiva, o que significa que o calor é absorvido. Conseqüentemente, a solução torna-se fria durante a reação. A reação para a qual ΔH é positiva é chamada **endotérmica**. Quando ΔH é negativa, a reação é **exotérmica**.

Entropia

A **entropia**, S, de uma substância é a medida de sua "desordem", que não definiremos de uma forma quantitativa. Quanto maior a desordem, maior será a entropia. Em geral, um gás é mais desordenado (tem entropia maior) que um líquido, que é mais desordenado que um sólido. Íons em soluções aquosas são normalmente mais desordenados que em um sal sólido:

$$KCl(s) \rightleftharpoons K^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta S° = +76 \text{ J/(K·mol) a } 25°C \qquad (6\text{-}4)$$

$\Delta S°$ é a variação na entropia (entropia dos produtos menos a entropia dos reagentes) quando todas as espécies estão em seus estados-padrão. O valor positivo de $\Delta S°$ indica que um mol de $K^+(aq)$ mais um mol de $Cl^-(aq)$ é mais desordenado do que um mol de $KCl(s)$ separado do solvente água. Para a Reação 6-3, $\Delta S° = -131{,}5$ J/(K·mol) a 25°C. Os íons aquosos são menos desordenados que o HCl gasoso separado do solvente água.

Energia Livre

Sistemas a temperatura e pressão constantes, que são condições comuns em laboratório, possuem uma tendência para menor entalpia e alta entropia. Uma reação química é dirigida para a formação de produtos pelo valor *negativo* de ΔH (liberação de calor), ou valor *positivo* de ΔS (maior desordem), ou ambos. Quando ΔH é negativa e ΔS é positiva, a reação é claramente favorecida. Quando ΔH é positiva e ΔS é negativa, a reação é claramente desfavorecida.

Quando ΔH e ΔS são ambas positivas ou ambas negativas, o que decide se a reação será favorecida? A variação na **energia livre de Gibbs**, ΔG, é o árbitro entre tendências opostas de ΔH e ΔS. A temperatura constante,

Energia livre:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6\text{-}5)$$

Os efeitos da entropia e da entalpia são combinados na Eq. 6-5. *Uma reação é favorecida se ΔG é negativa.*

Para a dissociação do HCl (Reação 6-3) quando todas as espécies estão em seus estados-padrão, $\Delta H°$ favorece a reação e $\Delta S°$ a desfavorece. Para encontrar o resultado líquido, devemos avaliar o $\Delta G°$:

$$\begin{aligned} \Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= (-75{,}15 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298{,}15 \text{ K})(-131{,}5 \text{ J/K·mol}) \\ &= -35{,}94 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$\Delta G°$ é negativo, e a reação é favorecida quando todas as espécies estão em seus estados-padrão. Neste caso, a influência favorável do $\Delta H°$ é maior do que a influência desfavorável do $\Delta S°$.

O ponto de discussão da energia livre é relativo à constante de equilíbrio para uma reação química a suas energias ($\Delta H°$ e $\Delta S°$) de reação. A constante de equilíbrio depende de $\Delta G°$ da seguinte maneira:

Energia livre e equilíbrio:

$$K = e^{-\Delta G°/RT} \qquad (6\text{-}6)$$

onde R é a constante dos gases [= 8,314510 J/(K·mol)] e T é a temperatura em kelvin. Quanto mais negativo o valor de $\Delta G°$, maior é a constante de equilíbrio. Para a Reação 6-3,

$$K = e^{-(-35{,}94 \times 10^3 \text{ J/mol})/[8{,}314510 \text{ J/(K·mol)}](298{,}15 \text{ K})} = 1{,}98 \times 10^6$$

Como a constante de equilíbrio é grande, HCl(g) é muito solúvel em água e é quase completamente ionizado a H^+ e Cl^- quando se dissolve.

Para resumir, uma reação química é favorecida pela liberação de calor (ΔH negativa) e pelo aumento da desordem (ΔS positiva). ΔG leva ambos os efeitos em conta para determinar se uma reação é ou não favorável. Dizemos que uma reação é *espontânea* se $\Delta G°$ é negativa ou, equivalentemente, se $K > 1$. A reação não é espontânea se $\Delta G°$ é positiva ($K < 1$). Você deverá ser capaz de calcular K a partir de $\Delta G°$ e vice-versa.

Princípio de Le Châtelier

Suponha que um sistema em equilíbrio é submetido a variações que perturbem o sistema. O **princípio de Le Châtelier** dispõe que a direção em que o sistema procederá para retornar ao equilíbrio é tal que a variação é parcialmente compensada.[2]

Para compreender o que significa essa predição, vamos ver o que acontece quando variamos a concentração de uma das espécies na reação:

$$\underset{\text{Bromato}}{BrO_3^-} + \underset{\text{Cromo(III)}}{2Cr^{3+}} + 4H_2O \rightleftharpoons Br^- + \underset{\text{Dicromato}}{Cr_2O_7^{2-}} + 8H^+ \qquad (6\text{-}7)$$

para a qual a constante de equilíbrio é dada por

$$K = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11} \text{ a } 25°C$$

Em um estado de equilíbrio particular desse sistema, existem as seguintes concentrações:

$$[H^+] = 5{,}0\ M \qquad [Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}10\ M \qquad [Cr^{3+}] = 0{,}003\,0\ M$$
$$[Br^-] = 1{,}0\ M \qquad [BrO_3^-] = 0{,}043\ M$$

Suponha que o equilíbrio seja perturbado pela adição de dicromato à solução para aumentar a concentração de $[Cr_2O_7^{2-}]$ de 0,10 para 0,20 M. Em qual direção irá a reação para restabelecer o equilíbrio?

De acordo com o princípio de Le Châtelier, a reação deverá se deslocar para a esquerda a fim de compensar parcialmente o aumento de dicromato, o qual aparece do lado direito da Reação 6-7. Podemos verificar isso algebricamente fazendo o **quociente de reação**, Q, o qual possui a mesma forma da constante de equilíbrio. A única diferença é que Q é calculado com qualquer concentração existente, ainda que a solução não esteja em equilíbrio. Quando o sistema atinge o equilíbrio, $Q = K$. Para a Reação 6-7,

$$Q = \frac{(1{,}0)(0{,}20)(5{,}0)^8}{(0{,}043)(0{,}003\,0)^2} = 2 \times 10^{11} > K$$

Como $Q > K$, a reação deve ir para a esquerda para diminuir o numerador e aumentar o denominador, até que $Q = K$.

1. Se a reação está em equilíbrio e são adicionados produtos (ou são removidos reagentes), a reação se desloca para a esquerda.
2. Se a reação está em equilíbrio e são adicionados reagentes (ou são removidos produtos), a reação se desloca para a direita.

Quando se varia a temperatura do sistema, varia-se também a constante de equilíbrio. As Eqs. 6-5 e 6-6 podem ser combinadas para prever o efeito da temperatura em K:

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(\Delta H° - T\Delta S°)/RT} = e^{(-\Delta H°/RT + \Delta S°/R)} = e^{-\Delta H°/RT} \cdot e^{\Delta S°/R} \qquad (6\text{-}8)$$

O termo $e^{\Delta S°/R}$ é independente de T. O termo $e^{-\Delta H°/RT}$ aumenta com o aumento da temperatura se $\Delta H°$ for positiva e diminui se $\Delta H°$ for negativa. Portanto,

1. A constante de equilíbrio de uma reação endotérmica ($\Delta H° = +$) aumenta se a temperatura for aumentada.
2. A constante de equilíbrio de uma reação exotérmica ($\Delta H° = -$) diminui se a temperatura for aumentada.

Essas demonstrações podem ser compreendidas em termos do princípio de Le Châtelier, como se segue. Considere uma reação endotérmica:



calor + reagentes ⇌ produtos

Se a temperatura é aumentada, então calor é adicionado ao sistema. A reação desloca-se para a direita para compensar parcialmente essa variação.[3]

Em procedimentos com problemas de equilíbrio, vamos realizar predições *termodinâmicas*, e não predições *cinéticas*. Vamos calcular o que deverá ocorrer para o sistema atingir o equilíbrio, mas não quanto tempo ele levará para isso. Algumas reações são instantâneas; outras não atingem o equilíbrio em milhões de anos. Por exemplo, um bastão de dinamite permanece inalterado indefinidamente, até que uma faísca acidentalmente promova a sua decomposição explosiva espontânea. A grandeza da constante de equilíbrio não nos diz nada sobre a velocidade (a cinética) da reação. Uma constante de equilíbrio grande não implica uma reação rápida.

6-3 Produto de Solubilidade

Por que devemos ter atenção para com a solubilidade? Nosso objetivo imediato será entender titulações de precipitação no Cap. 7, células eletroquímicas de referência no Cap. 15 e análise gravimétrica no Cap. 27. O peixe do rio Potomac, abaixo de Westernport (mencionado na abertura deste capítulo), está vivo apenas porque o CO_2 aumenta a solubilidade do $CaCO_3(s)$, produzindo desse modo íons bicarbonato no rio, onde pode neutralizar a drenagem de ácidos da mina.

O **produto de solubilidade** é a constante de equilíbrio para a reação na qual um sólido se dissolve, dando origem a seus íons constituintes em solução. A concentração do sólido é omitida da constante de equilíbrio porque o sólido está em seu estado-padrão. O Apêndice F lista os produtos de solubilidade.

Como exemplo típico, considere a dissolução do cloreto de mercúrio* (I) (Hg_2Cl_2, também chamado de cloreto mercuroso) em água. A reação é



$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^- \qquad (6\text{-}9)$$

para a qual o produto de solubilidade, K_{ps}, é

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

Diz-se que uma solução contendo excesso de sólido não-dissolvido é **saturada** com esse sólido. A solução contém todo o sólido capaz de ser dissolvido sob determinada condição. Qual deverá ser a concentração de Hg_2^{2+} em uma solução saturada com Hg_2Cl_2?

A Reação 6-9 produz dois íons Cl^- para cada íon Hg_2^{2+}. Se a concentração de Hg_2^{2+} dissolvido é x, a concentração de Cl^- dissolvido deverá ser $2x$:

	$Hg_2Cl_2(s)$ ⇌	Hg_2^{2+} +	$2Cl^-$
Concentração inicial	sólido	0	0
Concentração final	sólido	x	$2x$

Colocar essas concentrações no produto de solubilidade fornece

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$
$$4x^3 = 1{,}2 \times 10^{-18} \Rightarrow x = 6{,}7 \times 10^{-7}\ M$$

A concentração do íon Hg_2^{2+} é calculada como sendo $6{,}7 \times 10^{-7}$ M, e a concentração de Cl^- é $(2)(6{,}7 \times 10^{-7}) = 13{,}4 \times 10^{-7}$ M.

O significado físico do produto de solubilidade é: Se uma solução aquosa é deixada em contato com excesso de Hg_2Cl_2 sólido, o sólido irá se dissolver até que a condição $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$ seja satisfeita. Em seguida, a quantidade de sólido não-dissolvido permanece constante. A menos que o excesso de sólido permaneça em contato com a solução, não há garantia de que $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$. Se Hg_2^{2+} e Cl^- são misturados (com contra-íons apropriados) de modo que o produto $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$ exceda o K_{ps}, então Hg_2Cl_2 irá precipitar.

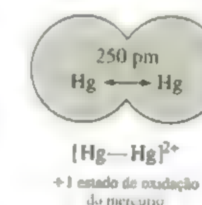
O produto de solubilidade não nos informa toda a história sobre a solubilidade dos sais. A concentração de espécies *não-dissociadas* pode ser tão grande quanto a de íons dissociados, ou seja, o sal $MX(s)$ fornece $MX(aq)$, bem como $M^+(aq)$ e $X^-(aq)$.** Em uma solução saturada de $CaSO_4$, por exemplo, a concentração total de cálcio é 15-19 mM,[5] mas a concentração de Ca^{2+} livre é de apenas 9 mM.

6-4 O Efeito do Íon Comum

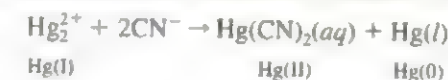
Agora vamos variar o problema pela adição de uma segunda fonte de Cl^-. O que acontecerá com a concentração de Hg_2^{2+} numa solução contendo NaCl a 0,030 M saturada com Hg_2Cl_2? A tabela de concentração apresenta-se agora da seguinte maneira:

	$Hg_2Cl_2(s)$ ⇌	Hg_2^{2+} +	$2Cl^-$
Concentração inicial	sólido	0	0,030
Concentração final	sólido	x	$2x + 0{,}030$

* O *íon mercuroso*, Hg_2^{2+}, é um *dímero*, o que significa que ele consiste em duas unidades idênticas ligadas entre si:[4]



Ânions como OH^-, S^{2-} e CN^- estabilizam o íon Hg(II), convertendo desse modo Hg(I) em Hg(0) e Hg(II):



$$\underset{Hg(I)}{Hg_2^{2+}} + 2CN^- \rightarrow \underset{Hg(II)}{Hg(CN)_2(aq)} + \underset{Hg(0)}{Hg(l)}$$

Desproporcionamento é o processo no qual um elemento em um estado de oxidação intermediário dá origem a produtos em maior e menor estado de oxidação.

** A espécie $MX(aq)$ é chamada de um *par iônico*. O par de íons fortemente ligado, M^+X^-, comporta-se como uma simples partícula em solução. O Boxe 8-1 discute os pares iônicos.

A concentração inicial de Cl^- se deve ao NaCl dissolvido, o qual está completamente dissociado em Na^+ e Cl^-. A concentração final de Cl^- possui contribuições do NaCl e do Hg_2Cl_2.

A equação do produto de solubilidade fica então:

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x + 0{,}030)^2 = K_{ps} \quad (6\text{-}10)$$

Pense no entanto sobre o tamanho de x. No exemplo anterior, $x = 6{,}7 \times 10^{-7}$ M, o qual é muito pequeno comparado com 0,030 M. No presente exemplo, o princípio de Le Châtelier nos diz que x deverá ser igualmente menor que $6{,}7 \times 10^{-7}$. A adição de um produto (nesse caso, Cl^-) à Reação 6-9 desloca a reação para a esquerda. Na presença de uma segunda fonte de Cl^-, haverá menos Hg_2^{2+} do que na sua ausência.

Essa aplicação do princípio de Le Châtelier é chamada de **efeito de íon comum**. *Um sal será menos solúvel se um de seus íons constituintes ainda estiver presente na solução.*

Retornando à Eq. 6-10, esperamos que $2x << 0{,}030$. Como aproximação, podemos desprezar $2x$ em relação a 0,030. A equação é simplificada a

$$(x)(0{,}030)^2 = K_{ps} = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

$$x = 1{,}3 \times 10^{-15}$$

Como $2x = 2{,}6 \times 10^{-15}$ é muito menor do que 0,030, fica claramente justificada a omissão de $2x$ para resolver o problema. A resposta também ilustra o efeito do íon comum. Na ausência de Cl^-, a solubilidade de Hg_2^{2+} foi de $6{,}7 \times 10^{-7}$ M. Na presença de Cl^- a 0,030 M, a solubilidade do Hg_2^{2+} é reduzida a $1{,}3 \times 10^{-15}$ M. A Demonstração 6-1 ilustra o efeito do íon comum.

Qual a concentração máxima de Cl^- em equilíbrio em uma solução na qual a concentração de $[Hg_2^{2+}]$ é de algum modo *fixada* em $1{,}0 \times 10^{-9}$ M? Nossa tabela de concentração apresenta-se agora assim:

	$Hg_2Cl_2(s)$	$\rightleftharpoons$ Hg_2^{2+}	+ $2Cl^-$
Concentração inicial	0	$1{,}0 \times 10^{-9}$	0
Concentração final	sólido	$1{,}0 \times 10^{-9}$	x

$[Hg_2^{2+}]$ não é x nesse exemplo, por isso não há razão para considerar $[Cl^-] = 2x$. O problema é resolvido pela substituição de cada concentração na equação do produto de solubilidade:

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$$

$$(1{,}0 \times 10^{-9})(x)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

$$x = [Cl^-] = 3{,}5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se $[Hg_2^{2+}]$ é fixado em $1{,}0 \times 10^{-9}$ M, a concentração máxima de Cl^- é $3{,}5 \times 10^{-5}$ M.

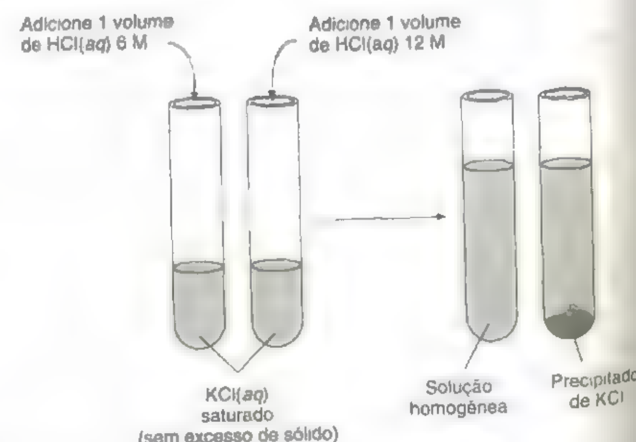
Demonstração 6-1 Efeito do Íon Comum[6]

Encha dois tubos de ensaio grandes com uma solução saturada de KCl, sem sólido em excesso, até um terço de sua capacidade. A solubilidade do KCl é de aproximadamente 3,7 M, portanto o produto de solubilidade (ignore os efeitos de atividade que serão introduzidos mais tarde) é

$$K_{ps} \approx [K^+][Cl^-] = (3{,}7)(3{,}7) = 13{,}7$$

Agora adicione igual volume de HCl 6 M em um dos tubos e de HCl 12 M no outro. Embora o mesmo íon comum, Cl^-, tenha sido adicionado em cada caso, o KCl precipita em apenas um tubo.

Para entender suas observações, calcule as concentrações de K^+ e Cl^- em cada tubo após a adição de HCl. Calcule então o quociente da reação, $Q = [K^+][Cl^-]$, para cada tubo. Explique suas observações.



Boxe 6-1 A Lógica das Aproximações

Muitos problemas reais em química (e outras ciências) são difíceis de resolver sem aproximações cuidadosas. Por exemplo, antes de resolver a equação

$$(x)(2x + 0{,}030)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

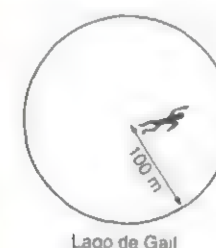
usamos a aproximação de que $2x < 0{,}030$, e então resolvemos uma equação mais simples

$$(x)(0{,}030)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

Como, porém, podemos ter certeza de que a nossa solução se ajusta ao problema original?

Quando você usa uma aproximação, está presumindo que a aproximação é verdadeira. *Se a hipótese é verdadeira, ela não criará uma contradição. Se a hipótese é falsa, ela conduzirá a uma contradição.* Você deverá, na verdade, testar a suposição e usá-la para verificar se você está certo ou errado ao fazê-la.

Você pode contestar esse raciocínio: "Como a autenticidade de uma hipótese pode ser testada com o uso de hipóteses?" Suponha que você queira testar a afirmação: "Gail consegue nadar 100 metros." Para ver se a declaração é verdadeira, você tem que presumir que ela é verdadeira. Se Gail consegue nadar 100 metros, então você pode colocá-la no meio de um lago com raio de 100 metros e esperar que ela nade até a margem. Se ela chegar viva à margem, sua hipótese estava correta e não se criou nenhuma contradição. Se ela não conseguir chegar à margem, então existe uma contradição. Sua hipótese deve estar errada. Existem apenas duas possibilidades: a hipótese é correta e usá-la é correto, ou a hipótese é errada e usá-la está errado. (Uma terceira possibilidade pode ser que haja piranhas no lago!)



Lago de Gail

Exemplo 1. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-12}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-12}$ (considerando $3x << 0{,}01$)
$x = 10^{-12}/(0{,}01)^3 = 10^{-6}$
Sem contradição: $3x = 3x \times 10^{-6} << 0{,}01$.
A suposição é verdadeira.

Exemplo 2. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-8}$ (considerando $x << 0{,}01$)
$x = 10^{-8}/(0{,}01)^3 = 0{,}01$
Uma contradição: $3x = 0{,}03 > 0{,}01$.
A suposição é falsa.

No Exemplo 2, a hipótese induz a uma contradição, então a hipótese pode não estar correta. Quando isso acontece, você deverá resolver a equação quadrática $x(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$.

Você pode tentar resolver exatamente a equação quadrática, mas os métodos de aproximação são em geral mais fáceis (especialmente com uma planilha eletrônica — veja o Problema 6-21). Para a equação $x(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$, um procedimento rápido é o método de tentativa e erro. A primeira suposição, $x = 0{,}01$, vem da hipótese (incorreta) de que $3x << 0{,}01$ feita no Exemplo 2.

Suposição	$x(3x + 0{,}01)^3$	
$x = 0{,}01$	$6{,}4 \times 10^{-7}$	(muito grande)
$x = 0{,}005$	$7{,}8 \times 10^{-8}$	(muito grande)
$x = 0{,}002$	$8{,}2 \times 10^{-9}$	(muito pequena)
$x = 0{,}002\,4$	$1{,}22 \times 10^{-8}$	(muito grande)
$x = 0{,}002\,2$	$1{,}006 \times 10^{-8}$	(muito grande)
$x = 0{,}002\,18$	$9{,}86 \times 10^{-9}$	(muito pequena)
$x = 0{,}002\,19$	$\mathbf{9{,}96 \times 10^{-9}}$	(melhor valor de x com 3 algarismos)

Exemplo 3. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-9}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-9}$ (considerando $3x << 0{,}01$)
$x = 10^{-9}/(0{,}01)^3 = 10^{-3}$

Nesse caso, $3x = 0{,}003$. Ele é menor do que 0,01, mas não muito menor. Se a hipótese é ou não adequada depende de seus propósitos. Se você precisa de uma resposta exata dentro de um fator de 2, a aproximação é aceitável. Se você precisa de uma resposta com exatidão de 1%, a aproximação não é adequada. A resposta correta é $6{,}059 \times 10^{-4}$.

6-5 Separação por Precipitação

Reações de precipitação podem ser usadas ocasionalmente para separar um íon de outros.[7] Por exemplo, considere uma solução contendo íons chumbo(II) (Pb^{2+}) e mercuroso(I) (Hg_2^{2+}), cada um na concentração de 0,010 M. Cada um forma iodeto insolúvel (Fig. 6-1), mas o iodeto mercuroso é consideravelmente menos solúvel, como indicado pelo menor valor de K_{ps}. Podemos dizer que um pequeno K_{ps} implica uma baixa solubilidade para o Hg_2I_2 apenas porque a estequiometria das duas reações é a mesma. Se as estequiometrias forem diferentes, não se segue que o menor K_{ps} implica menor solubilidade.



$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$$



$$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-28}$$

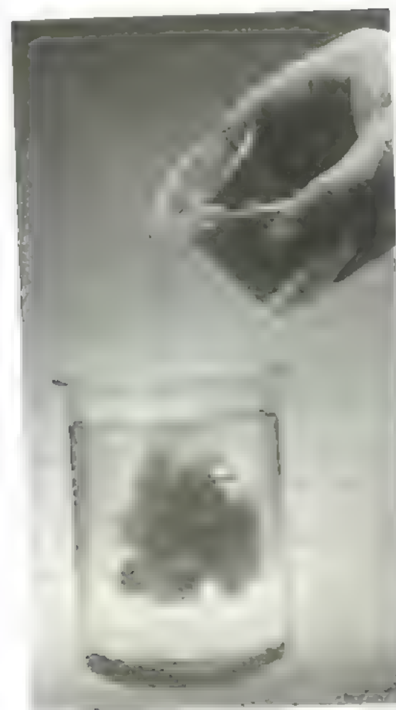


Fig. 6-1 O sólido amarelo, iodeto de chumbo(II) (PbI_2), precipita quando uma solução incolor de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) é adicionada a uma solução incolor de iodeto de potássio (KI). [Foto por Chip Clark.]

É possível separar *completamente* o Pb^{2+} do Hg_2^{2+} por precipitação seletiva deste último com iodeto?

"Completo" pode significar qualquer coisa que escolhermos. Vamos perguntar se podemos diminuir a concentração do Hg_2^{2+} para 0,010% de seu valor original (0,010% de 0,010 M = $1,0 \times 10^{-6}$ M) sem precipitar Pb^{2+}. Colocamos *x* igual à concentração de I^- no equilíbrio com $[Hg_2^{2+}]$ de $1,0 \times 10^{-6}$ M:

	$Hg_2I_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+	$2I^-$
Concentração inicial	0		0,010		0
Concentração final	sólido		$1,0 \times 10^{-6}$ (0,010% de 0,010 M)		x

$$[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$$
$$(1,0 \times 10^{-6})(x)^2 = 1,1 \times 10^{-28}$$
$$x = [I^-] = 1,0 \times 10^{-11}\ M$$

Essa concentração de I^- irá causar a precipitação do Pb^{2+} de uma solução 0,010 M? Podemos responder a isso vendo se o produto de solubilidade do PbI_2 é excedido.

$$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0,010)(1,0 \times 10^{-11})^2 =$$
$$= 1,0 \times 10^{-24} < K_{ps} \quad (\text{para } PbI_2)$$

O quociente da reação, Q, é $1,0 \times 10^{-24}$, que por sua vez é menor do que $K_{ps}(= 7,9 \times 10^{-9})$ para o PbI_2. Portanto, o Pb^{2+} não poderá precipitar, e a separação "completa" do Pb^{2+} e Hg_2^{2+} é exeqüível. Vaticinamos que a adição de I^- à solução de Pb^{2+} e Hg_2^{2+} irá precipitar praticamente todo o íon mercuroso(I) antes que algum íon chumbo(II) precipite.

A princípio deverá ser muito fácil! Devemos fazer uma predição termodinâmica. Se o sistema atinge o equilíbrio, podemos alcançar a separação desejada. Porém, ocasionalmente uma substância *co-precipita* com a outra. Por exemplo, algum Pb^{2+} poderá adsorver-se na superfície do cristal de Hg_2I_2, ou poderá ocupar espaços dentro do cristal. (Na **co-precipitação**, uma substância que ultrapassou a sua solubilidade precipita junto com uma outra que não ultrapassou a sua solubilidade.) Nosso cálculo diz que vale a pena tentar a separação. *Apenas um experimento, porém, pode mostrar se a separação irá de fato se processar.* No próximo capítulo, estudaremos um caso em que duas reações consecutivas de precipitação são usadas para analisar uma mistura de íons haleto (Cl^- e I^-).

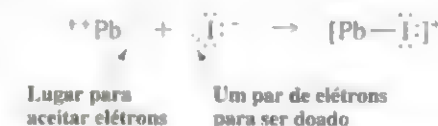
Pergunta Se você quer saber se uma pequena quantidade de Pb^{2+} co-precipita com Hg_2I_2, deverá medir a concentração do Pb^{2+} na água-mãe (a solução) ou no precipitado? Qual das medidas é mais sensível? Por "sensível" queremos dizer responsiva a uma pequena quantidade de co-precipitado. (*Resposta*: medir a Pb^{2+} no precipitado.)

6-6 Formação de Complexo

Se o ânion X^- precipita o metal M^+, observa-se muitas vezes que altas concentrações de X^- causam a redissolução do sólido MX. Podemos explicar isso pela postulação da formação de **íons complexos**, tal como MX_2^-, que consistem em dois ou mais íons simples ligados mutuamente.

Ácidos e Bases de Lewis

Em íons complexos como PbI^+, PbI_3^- e PbI_4^{2-}, o iodeto é chamado de *ligante* do Pb^{2+}. Um **ligante** é qualquer átomo ou grupo de átomos ligados às espécies de interesse. Dizemos que o Pb^{2+} age como um *ácido de Lewis* e o I^- age como uma *base de Lewis* nesses complexos. Um **ácido de Lewis** aceita um par de elétrons da **base de Lewis** quando os dois formam uma ligação:



O produto da reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis é chamado de *aduto*. A ligação entre o ácido de Lewis e a base de Lewis é chamada de ligação *dativa* ou ligação *covalente coordenada*.

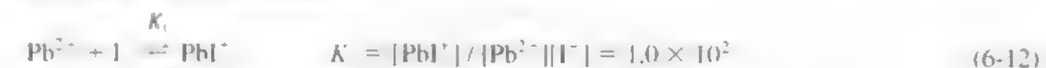
Efeitos da Formação de Íons Complexos na Solubilidade

Se Pb^{2+} e I^- reagem apenas para formar PbI_2 sólido, então a solubilidade do Pb^{2+} deverá sempre ser muito baixa na presença de excesso de I^-:



$$PbI_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9} \qquad (6\text{-}11)$$

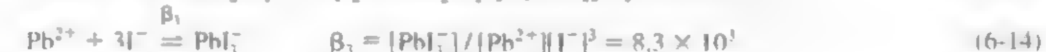
A observação, no entanto, dá conta de que altas concentrações de I^- causam a dissolução do PbI_2. Podemos explicar isso pela formação de uma série de íons complexos:



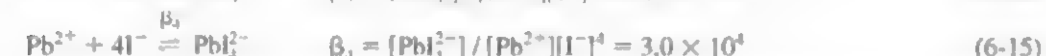
$$Pb^{2+} + I^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} PbI^+ \qquad K_1 = [PbI^+]/[Pb^{2+}][I^-] = 1,0 \times 10^2 \qquad (6\text{-}12)$$



$$Pb^{2+} + 2I^- \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} PbI_2(aq) \qquad \beta_2 = [PbI_2(aq)]/[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1,4 \times 10^3 \qquad (6\text{-}13)$$



$$Pb^{2+} + 3I^- \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} PbI_3^- \qquad \beta_3 = [PbI_3^-]/[Pb^{2+}][I^-]^3 = 8,3 \times 10^3 \qquad (6\text{-}14)$$



$$Pb^{2+} + 4I^- \overset{\beta_4}{\rightleftharpoons} PbI_4^{2-} \qquad \beta_4 = [PbI_4^{2-}]/[Pb^{2+}][I^-]^4 = 3,0 \times 10^4 \qquad (6\text{-}15)$$

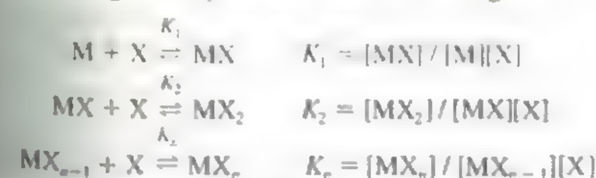
A espécie $PbI_2(aq)$ na Reação 6-13 é PbI_2 *dissolvido* com dois átomos de iodo ligados ao átomo de chumbo. A Reação 6-13 *não* é o reverso da Reação 6-11, que se refere ao PbI_2 sólido.

Em baixas concentrações de I^-, a solubilidade do chumbo é controlada pela solubilidade do $PbI_2(s)$. No entanto, a altas concentrações de I^-, as Reações de 6-12 a 6-15 são dirigidas para a direita (princípio de Le Châtelier), e a concentração total do chumbo dissolvido é consideravelmente maior do que a de apenas Pb^{2+} (Fig. 6-2).

A característica mais útil do equilíbrio químico é que *todas as condições de equilíbrio são satisfeitas simultaneamente*. Se conhecemos de algum modo a concentração de I^-, podemos calcular a concentração de Pb^{2+} pela substituição desse valor na expressão da constante de equilíbrio para a Reação 6-11, independentemente se há 0, 4 ou 996 outras reações envolvendo o Pb^{2+}. *A concentração de Pb^{2+} que satisfaz qualquer um dos equilíbrios satisfará todos os equilíbrios. Haverá apenas uma concentração de Pb^{2+} na solução.*

Boxe 6-2 Notações para Constantes de Formação

Constantes de formação são constantes de equilíbrio para a formação de íons complexos. As **etapas das constantes de formação**, designadas K_n, são definidas como se segue:



$$M + X \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MX \qquad K_1 = [MX]/[M][X]$$
$$MX + X \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad K_2 = [MX_2]/[MX][X]$$
$$MX_{n-1} + X \overset{K_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad K_n = [MX_n]/[MX_{n-1}][X]$$

As **constantes de formação globais**, ou **cumulativas**, são designadas por β:



$$M + 2X \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad \beta_2 = [MX_2]/[M][X]^2$$
$$M + nX \overset{\beta_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad \beta_n = [MX_n]/[M][X]^n$$

Uma boa correlação é $\beta_n = K_1K_2 \ldots K_n$.

EXEMPLO Efeito do I^- na Solubilidade do Pb^{2+}

Encontre as concentrações das espécies PbI^+, $PbI_2(aq)$, PbI_3^- e PbI_4^{2-} numa solução saturada com $PbI_2(s)$ e contendo I^- na concentração de (**a**) 0,0010 M e (**b**) 1,0 M.

SOLUÇÃO (**a**) Da expressão de K_{ps} para a Reação 6-11, calculamos

$$[Pb^{2+}] = K_{ps} / [I^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-3}\ M$$

se $[I^-] = 0{,}0010$ M. Das Reações 6-12 a 6-15, podemos calcular as concentrações de outras espécies que contêm chumbo:

$$[PbI^+] = K_1\,[Pb^{2+}][I^-] = (1{,}0 \times 10^2)(7{,}9 \times 10^{-3})(1{,}0 \times 10^{-3}) = 7{,}9 \times 10^{-4}\ M$$

$$[PbI_2(aq)] = \beta_2[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

$$[PbI_3^-] = \beta_3[Pb^{2+}][I^-]^3 = 6{,}6 \times 10^{-8}\ M$$

$$[PbI_4^{2-}] = \beta_4[Pb^{2+}][I^-]^4 = 2{,}4 \times 10^{-10}\ M$$

(**b**) Se, em vez disso, usarmos $[I^-] = 1{,}0$ M, então as concentrações calculadas serão

$$[Pb^{2+}] = 7{,}9 \times 10^{-9}\ M \qquad [PbI_3^-] = 6{,}6 \times 10^{-5}\ M$$

$$[PbI^+] = 7{,}9 \times 10^{-7}\ M \qquad [PbI_4^{2-}] = 2{,}4 \times 10^{-4}\ M$$

$$[PbI_2(aq)] = 1{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

A concentração total de chumbo dissolvido no exemplo anterior é

$$[Pb]_{total} = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2(aq)] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}]$$

Quando $[I^-] = 10^{-3}$ M, $[Pb]_{total} = 8{,}7 \times 10^{-3}$ M, da qual 91% são Pb^{2+}. Quando $[I^-]$ aumenta, a $[Pb]_{total}$ diminui pela ação do efeito do íon comum atuando na Reação 6-11. Porém, a $[I^-]$ suficientemente alta, começa a haver formação de complexo e o $[Pb]_{total}$ aumenta (Fig. 6-2). Quando $[I^-] = 1{,}0$ M, $[Pb]_{total} = 3{,}2 \times 10^{-4}$ M, da qual 76% são PbI_4^{2-}.

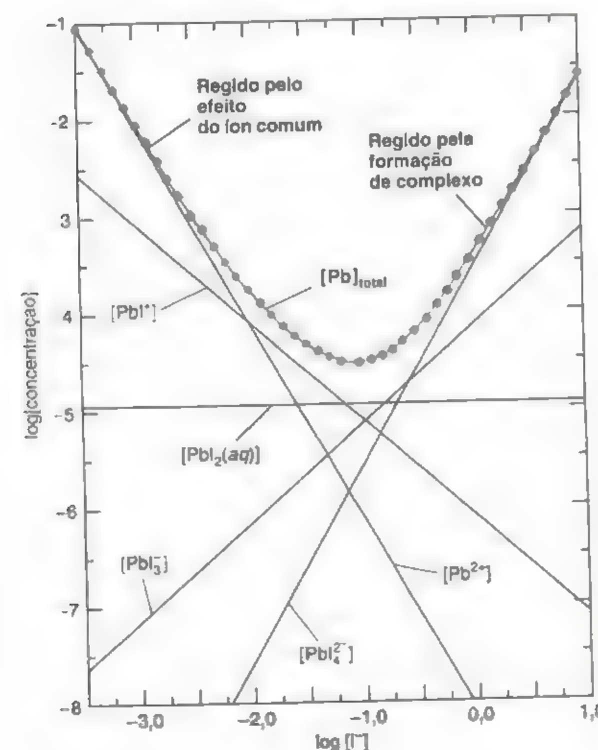


Fig. 6-2 A solubilidade total do chumbo(II) (curva com círculos) e a solubilidade de cada espécie individualmente (linhas retas) em função da concentração de iodeto livre. À esquerda do mínimo, $[Pb]_{total}$ é controlada pelo produto de solubilidade para $PbI_2(s)$. Aumentando $[I^-]$, a $[Pb]_{total}$ diminui devido ao efeito do íon comum. A valores altos de $[I^-]$, $PbI_2(s)$ se dissolve devido à sua reação com I^- para formar íons complexos solúveis, tais como PbI_4^{2-}. Note a escala logarítmica.

Planilha Eletrônica para a Formação de Complexos

A Fig. 6-2 foi gerada com a planilha eletrônica na Fig. 6-3. As constantes de equilíbrio são introduzidas na coluna A. A coluna B contém a variável independente, $\log[I^-]$. Para esse exemplo abreviado, introduzimos números inteiros de −3 a +1. Para gerar a Fig. 6-2, são necessários mais pontos. Como você deve saber, as fórmulas usadas para gerar o restante da tabela estão listadas embaixo.

A concentração de $[I^-]$ na célula C4 é calculada com a expressão = 10^B4. Essa expressão significa "eleve 10 à potência $\log[I^-]$ encontrada na célula B4". Como outro exemplo, a concentração $[PbI_4^{2-}]$ na célula H4 é calculada com a expressão =$A$12*D4*C4^4, que é equivalente a $\beta_4[Pb^{2+}][I^-]^4$. O endereço absoluto de célula $A$12 é escolhido para a constante de equilíbrio β_4 porque precisamos desse valor toda vez que β_4 é necessário. Os logaritmos das concentrações estão calculados na metade de baixo da tabela. A função para logaritmo de base 10 é = log10().

Constantes de Equilíbrio Tabeladas Geralmente Não São "Constantes"

Se você procurar a constante de equilíbrio de uma reação química em dois livros diferentes, terá uma grande chance de que os valores sejam diferentes (algumas vezes por fator de 10 ou mais).[8] Isso acontece porque a constante pode ter sido determinada sob condições diferentes por diferentes pesquisadores, talvez usando técnicas diferentes.

Uma fonte comum de variação no valor relatado de K é a composição iônica da solução. É importante notar se K é relatado para um estado de composição iônica particular (por exemplo, $NaClO_4$ 1 M) ou se K foi extrapolado para concentração iônica zero. Se você precisa usar a constante de equilíbrio para o seu próprio trabalho, poderá escolher um valor de K medido sob as condições mais próximas possíveis daquelas que você empregará. Se o valor de K é crítico para o seu experimento, é melhor que você mesmo meça K sob as condições precisas do seu experimento.

6-7 Ácidos e Bases Próticos

A compreensão do funcionamento dos ácidos e das bases é essencial para todo ramo de ciência que tenha algo a ver com a química. Neste curso, você irá executar algumas análises químicas diretas de ácidos e bases. Mais importante, você irá quase sempre precisar levar em conta o efeito do pH nas reações analíticas que envolvem oxirredução ou formação de complexos.

Na química aquosa, um **ácido** é definido como uma substância que aumenta a concentração de H_3O^+ (**íon hidrônio**) quando adicionado em água. De modo inverso, uma **base** diminui a concentração de H_3O^+. Veremos que uma diminuição de concentração de H_3O^+ necessariamente requer um aumento na concentração de OH^-. Conseqüentemente, uma base aumenta a concentração de OH^- em solução aquosa.

A palavra *prótico* refere-se à transferência química de H^+ de uma molécula para outra. A espécie H^+ é também chamada de *próton* porque é o que resta quando um átomo de hidrogênio perde um elétron. O íon hidrônio, H_3O^+, é

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Planilha eletrônica para a formação de complexo para gerar a Fig 6-2								
2									
3	Kps =	Log[I-]	[I-]	[Pb]	[PbI]	[PbI2]	[PbI3]	[PbI4]	Pb(total)
4	7,9E 09	-3	0,001	7,90E-03	7,90E-04	1,11E-05	6,56E-08	2,37E-10	8,70E-03
5	K1 =	-2	0,01	7,90E-05	7,90E-05	1,11E-05	6,56E-07	2,37E-08	1,70E-04
6	100	-1	0,1	7,90E-07	7,90E-06	1,11E-05	6,56E-06	2,37E 06	2,87E 05
7	Beta2 =	0	1	7,90E-09	7,90E-07	1,11E-05	6,56E-05	2,37E 04	3,14E-04
8	1400	1	10	7,90E-11	7,90E-08	1,11E-05	6,56E 04	2,37E-02	2,44E-02
9	Beta3 =								
10	8300			log[Pb]	log[PbI]	log[PbI2]	log[PbI3]	log[Pb 4]	log(total)
11	Beta4 =			-2,1024	3,1024	-4,9562	-7,1833	-9,6253	-2,0604
12	30000			-4,1024	-4,1024	-4,9562	-6,1833	-7,6253	-3,7702
13				-6,1024	-5,1024	-4,9562	-5,1833	-5,6253	-4,5425
14	Célula C4 = 10^B4			-8,1024	-6,1024	-4,9562	-4,1833	-3,6253	-3,5025
15	Célula D4 = $A$4/C4^2			-10,1024	-7,1024	-4,9562	-3,1833	-1,6253	-1,6132
16	Célula E4 = $A$6*D4*C4								
17	Célula F4 = $A$8*D4*C4^2			Célula H4 = $A$12*D4*C4^4			Célula D11 = log10(D4)		
18	Célula G4 = $A$10*D4*C4^3			Célula I4 = D4+E4+F4+G4+H4					

Fig. 6-3 Planilha eletrônica para calcular concentrações para a Fig. 6-2.

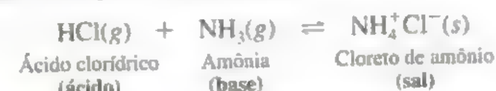
a combinação do H^+ com H_2O. Embora H_3O^+ seja uma representação mais precisa do que H^+ para o íon hidrogênio em solução aquosa, usamos H_3O^+ e H^+ alternadamente neste livro.

Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry

Brønsted e Lowry classificaram os *ácidos* como *doadores de prótons* e as *bases* como *receptores de prótons*. O HCl é um ácido (doador de próton), e aumenta a concentração de H_3O^+ na água:



A definição de Brønsted e Lowry não requer que o H_3O^+ seja formado. Essa definição pode, portanto, ser estendida a solventes não-aquosos e igualmente para a fase gasosa:



No restante deste texto, quando falarmos de ácidos e bases, estaremos falando de ácidos e bases de Brønsted-Lowry.

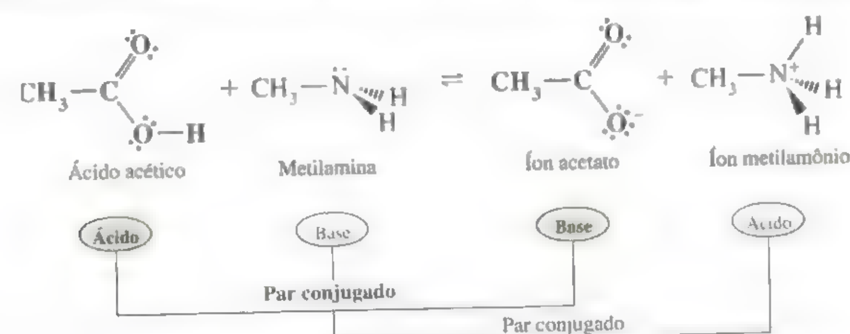
Sais

Qualquer sólido iônico, como o cloreto de amônio, é chamado de **sal**. Em um sentido formal, um sal é o produto de uma reação ácido-base. Quando um ácido e uma base reagem, diz-se que eles se **neutralizaram**. A maioria dos sais que contêm cátions e ânions com uma carga positiva ou negativa simples é eletrólito forte — em soluções aquosas diluídas, eles se dissociam completamente em íons. Desse modo, o cloreto de amônio gera NH_4^+ e Cl^- em solução aquosa:



Ácidos e Bases Conjugados

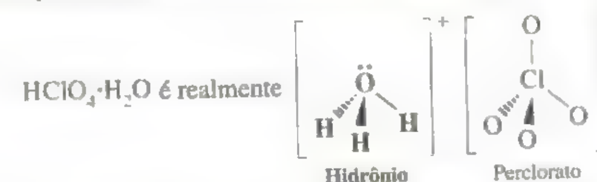
Os produtos de uma reação entre um ácido e uma base também podem ser classificados como ácidos e bases:



O íon acetato é uma base, pois pode aceitar um próton para produzir ácido acético. O íon metilamônio é um ácido, porque pode doar um próton e tornar-se metilamina. Dizemos que o ácido e o íon acetato são **um par ácido-base conjugado**. A metilamina e o íon metilamônio são também conjugados. *Ácidos e bases conjugados estão relacionados entre si pelo ganho ou pela perda de um* H^+.

A Natureza de H^+ e OH^-

Certamente o próton não existe sozinho em água. A fórmula mais simples encontrada em alguns sais cristalinos é H_3O^+. Por exemplo, cristais de ácido perclórico monoidratados contêm íons hidrônio piramidal (também chamados de *hidroxônio*):



A fórmula $HClO_4 \cdot H_2O$ é um modo de especificar a composição de uma substância quando ignoramos a sua estrutura. Uma fórmula mais exata deve ser $H_3O^+ClO_4^-$.

As dimensões médias do cátion H_3O^+ em vários cristais são mostradas na Fig. 6-4.[9] Em solução aquosa, H_3O^+ é firmemente associado a três moléculas de água por ligações de hidrogênio excepcionalmente fortes (Fig. 6-5). O cátion $H_5O_2^+$ é outra espécie simples na qual o íon hidrogênio é compartilhado por duas moléculas de água.[10]

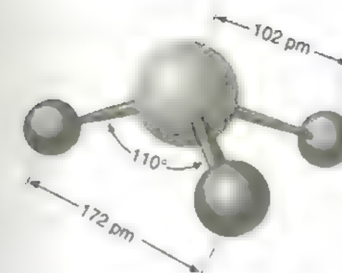
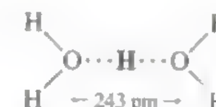
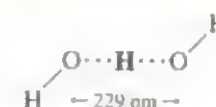


Fig. 6-4 Estrutura típica do íon hidrônio, H_3O^+, encontrada em vários cristais.[9] A entalpia de ligação (calor necessário para quebrar a ligação) da ligação OH do H_3O^+ é 544 kJ/mol, cerca de 84 kJ/mol maior que a entalpia da ligação OH na H_2O.

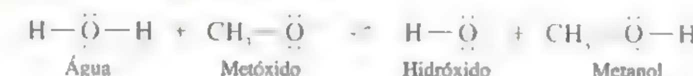


Em fase gasosa, H_3O^+ pode ser encontrado dentro de uma concha dodecaédrica de 20 moléculas de água (Fig. 6-6).

O íon $H_3O_2^-$ ($OH^- \cdot H_2O$) foi observado por cristalografia de raios X.[12] A ligação central O···H···O contém a mais curta ligação de hidrogênio envolvendo H_2O jamais observada.



Vamos usualmente escrever H^+ na maioria das equações químicas, embora na verdade queiramos dizer H_3O^+. Para enfatizar a química da água, iremos escrever H_3O^+. Por exemplo, a água pode ser tanto um ácido quanto uma base. A água é um ácido em relação ao íon metóxido:

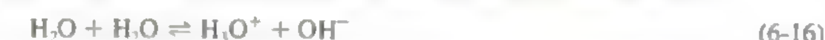


Porém, com respeito ao brometo de hidrogênio, a água é uma base:



Autoprotólise

A água sofre auto-ionização, chamada **autoprotólise**, na qual age como ácido e base ao mesmo tempo:

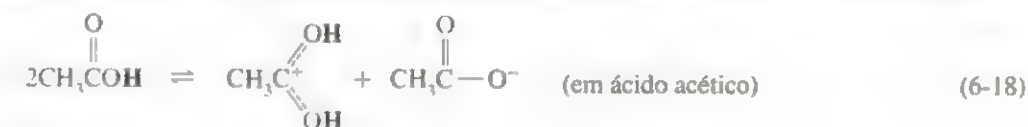


ou



As Reações 6-16 e 6-17 significam a mesma coisa.

Solventes próticos possuem H^+ reativo, e todo solvente prótico sofre autoprotólise. Um exemplo é o ácido acético:



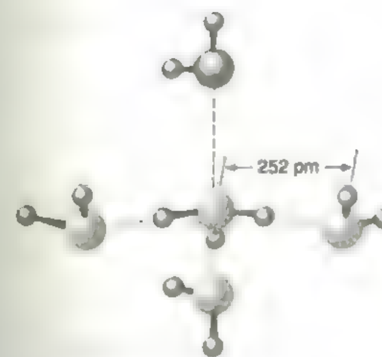


Fig. 6-5 Ambiente do H_3O^+ aquoso.[9] Três moléculas de água estão ligadas ao H_3O^+ por fortes ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas), e uma H_2O (no alto) é mantida por atrações íon-dipolo fracas (linha tracejada). A ligação de hidrogênio O—H···O é distante de 252 pm (picômetros, 10^{-12} m) comparada com uma distância O—H···O de 283 pm entre as ligações de hidrogênio em moléculas de água. O cátion discreto $(H_2O)_3H_3O^+$ encontrado em alguns cristais é similar na estrutura ao $(H_2O)_4H_3O^+$, com a remoção da H_2O fracamente ligada no topo.[11]



Fig. 6-6 Na fase gasosa, H_3O^+ pode ser firmemente envolvido por 20 moléculas de H_2O em um dodecaedro regular mantidas juntas por 30 ligações de hidrogênio. [De S. Wei, Z. Shi, and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3268, and *Chem. Eng. News*, 8 April 1991.]

A extensão dessas reações é muito pequena. A *constante de autoprotólise* (constante de equilíbrio) para as Reações 6-17 e 6-18 são $1,0 \times 10^{-14}$ e $3,5 \times 10^{-15}$, respectivamente, a 25°C.

Alguns outros exemplos de solventes próticos (o próton ácido está em negrito) são a água, $\mathbf{H}_2O$, e o etanol, $CH_3CH_2\mathbf{OH}$. Exemplos de **solventes apróticos** (sem prótons ácidos) são o éter dietílico, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, e a acetonitrila, CH_3CN.

6-8 pH

A constante de autoprotólise para a água tem o símbolo especial K_w, onde o subscrito w significa água (do inglês *water*).



Autoprotólise da água: $$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \qquad (6\text{-}19)$$

Lembre-se de que H_2O, o solvente, é omitido da constante de equilíbrio. O valor $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C é exato o suficiente para nossos propósitos.

A Tabela 6-1 mostra como K_w varia com a temperatura. Seu valor a 25,0°C é $1,01 \times 10^{-14}$.

EXEMPLO Concentração de H^+ e OH^- em Água Pura a 25°C

Calcule a concentração de H^+ e OH^- em água pura a 25°C.

SOLUÇÃO A estequiometria da Reação 6-19 nos diz que H^+ e OH^- são produzidos na razão molar de 1:1. Suas concentrações devem ser iguais. Chamando cada concentração de x, podemos escrever

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = [x][x] \;\Rightarrow\; x = 1,0 \times 10^{-7}\ M$$

As concentrações de H^+ e OH^- são de $1,0 \times 10^{-7}$ M em água pura.

Tabela 6-1 Dependência da temperatura de K_w[a]

Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$	Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$
0	$1,14 \times 10^{-15}$	14,944	40	$2,92 \times 10^{-14}$	13,535
5	$1,85 \times 10^{-15}$	14,734	45	$4,02 \times 10^{-14}$	13,396
10	$2,92 \times 10^{-15}$	14,535	50	$5,47 \times 10^{-14}$	13,262
15	$4,51 \times 10^{-15}$	14,346	100	$5,45 \times 10^{-13}$	12,264
20	$6,81 \times 10^{-15}$	14,167	150	$2,31 \times 10^{-12}$	11,637
24	$1,00 \times 10^{-14}$	14,000	200	$5,15 \times 10^{-12}$	11,288
25	$1,01 \times 10^{-14}$	13,996	250	$6,43 \times 10^{-12}$	11,192
30	$1,47 \times 10^{-14}$	13,833	300	$3,93 \times 10^{-12}$	11,406
35	$2,09 \times 10^{-14}$	13,680	350	$5,07 \times 10^{-13}$	12,295

a As concentrações no produto $[H^+][OH^-]$ nessa tabela são expressas em molalidade em vez de em molaridade.
FONTE: H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd ed. (New York, Chapman and Hall, 1958).

EXEMPLO Concentração de OH^- quando $[H^+]$ É Conhecida

Qual é a concentração de OH^- se $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M?

SOLUÇÃO Colocando $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M na expressão de K_w, temos

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = (1,0 \times 10^{-3})[OH^-] \;\Rightarrow\; [OH^-] = 1,0 \times 10^{-11}\ M$$

A concentração de $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ M resulta em $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-11}$ M. *Quando a concentração de H^+ aumenta, a concentração de OH^- necessariamente diminui, e vice-versa.* A concentração de $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ M resulta em $[H^+] = 1,0 \times 10^{-11}$ M.

Uma definição aproximada de **pH** é o logaritmo negativo da concentração de H^+.

Definição aproximada de pH: $$pH \approx -\log[H^+] \qquad (6\text{-}20)$$

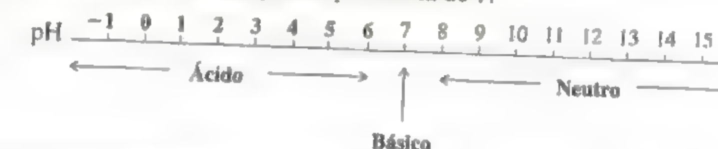
O Cap. 8 define pH mais corretamente em termos de *atividades*, mas para a maioria dos propósitos a Eq. 6-20 é uma boa definição de trabalho. Em água pura a 25°C com $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}$ M, o pH é $-\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$. Se a concentração de OH^- é $1,0 \times 10^{-3}$ M, então $[H^+] = 1,0 \times 10^{-11}$ M e o pH é 11,00.

Uma relação proveitosa entre as concentrações de H^+ e OH^- é

$$pH + pOH = -\log(K_w) = 14,00 \text{ a } 25°C \qquad (6\text{-}21)$$

onde $pOH = -\log[OH^-]$, exatamente como $pH = -\log[H^+]$. Esta é uma maneira caprichosa de dizer que, se pH = 3,58, então pOH = 14,00 − 3,58 = 10,42, ou $[OH^-] = 10^{-10,42} = 3,8 \times 10^{-11}$ M.

Uma solução é **ácida** se $[H^+]>[OH^-]$. Uma solução é **básica** se $[H^+]<[OH^-]$. A 25°C, uma solução ácida possui um pH abaixo de 7, e uma solução básica possui pH acima de 7.

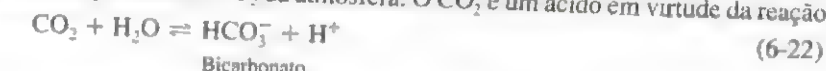


Valores de pH para várias substâncias comuns são mostrados na Fig. 6-7.

Embora o pH geralmente caia na faixa de 0 a 14, estes não são os limites de pH. Um pH de −1,00, por exemplo, significa $-\log[H^+] = -1,00$, ou $[H^+] = 10$ M. Essa concentração é facilmente alcançada em solução concentrada de ácido forte como o HCl.

Existe Algo como a Água Pura?

Na maioria dos laboratórios, a resposta é "Não". A água pura a 25°C deve ter um pH de 7,00. A água destilada na maioria dos laboratórios é ácida, porque contém CO_2 da atmosfera. O CO_2 é um ácido em virtude da reação



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-} + H^+ \qquad (6\text{-}22)$$

O CO_2 pode ser amplamente eliminado fervendo-se a água e depois protegendo-a da atmosfera.

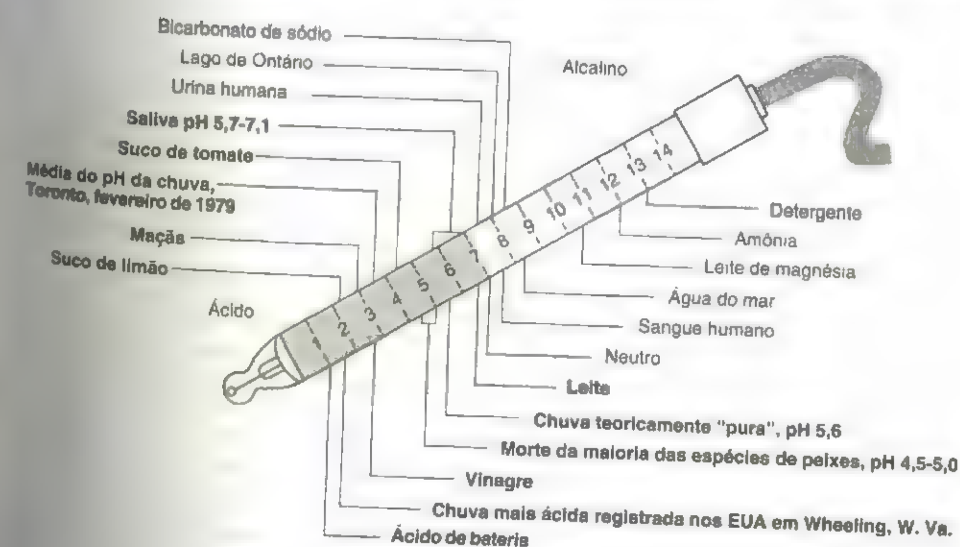


Fig. 6-7 O pH de várias substâncias. A chuva mais ácida nos Estados Unidos é mais ácida do que o suco de limão. (Ver Boxe 15-1 para mais informações sobre chuva ácida.) [De *Chem. Eng. News*, 14 September 1981.]

Um século atrás, medidas cuidadosas da condutividade da água foram feitas por Friedrich Kohlrausch e seus alunos. Para eliminar impurezas, descobriram a necessidade de destilar a água *42 vezes consecutivas* sob vácuo para reduzir a condutividade para o valor limite.

6-9 Força dos Ácidos e Bases

Ácidos e bases são normalmente classificados como fortes ou fracos, dependendo de se eles reagem "completamente" ou apenas "parcialmente" para produzir H^+ ou OH^-. Em virtude de haver uma faixa contínua de possibilidades para a reação "parcial", não há uma distinção nítida entre fraco e forte. No entanto, alguns compostos reagem tão completamente que são facilmente classificados como ácidos ou bases fortes, e, por convenção, todos os outros são chamados fracos.

Ácidos e Bases Fortes

Os ácidos e bases fortes comuns estão listados na Tabela 6-2, a qual você deverá memorizar. Por definição, um ácido ou base forte está completamente dissociado em solução aquosa. Isto é, as constantes de equilíbrio para as reações seguintes são grandes.



$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$



$$KOH(aq) \rightleftharpoons K^+ + OH^-$$

HCl e KOH não-dissociados praticamente não existem em solução aquosa. A Demonstração 6-2 mostra uma conseqüência do comportamento da força ácida do HCl.

Embora os haletos de hidrogênio HCl, HBr e HI sejam igualmente ácidos fortes, HF *não é* um ácido forte. O Boxe 6-3 explica essa observação inesperada. Para a maioria dos propósitos, os hidróxidos de metais alcalinos terrosos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}) podem ser considerados bases fortes, embora sejam menos solúveis que os hidróxidos de metais alcalinos e possuam certa tendência para a formação de complexos do tipo MOH^+ (Tabela 6-3).

Ácidos e Bases Fracos

Todos os ácidos fracos, designados por HA, reagem com a água pela doação de um próton à água:



Dissociação de ácido fraco: $$HA + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + A^- \qquad (6\text{-}23)$$

o que significa exatamente o mesmo que



Dissociação de ácido fraco: $$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (6\text{-}24)$$

Tabela 6-2 Ácidos e bases fortes comuns

Fórmula	Nome
ÁCIDOS	
HCl	Ácido clorídrico (cloreto de hidrogênio)
HBr	Brometo de hidrogênio
HI	Iodeto de hidrogênio
H_2SO_4[a]	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
$HClO_4$	Ácido perclórico
BASES	
LiOH	Hidróxido de lítio
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
RbOH	Hidróxido de rubídio
CsOH	Hidróxido de césio
R_4NOH[b]	Hidróxido quaternário de amônio

a. Para o H_2SO_4, apenas a ionização do primeiro próton é completa. A dissociação do segundo próton possui uma constante de equilíbrio de $1,0 \times 10^{-2}$.
b. Essa é a fórmula geral para vários hidróxidos de sais de cátion amônio contendo quatro grupos orgânicos. Um exemplo é o hidróxido de tetrabutilamônio: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$.

Tabela 6-3 Equilíbrio de hidróxidos de metais alcalinos terrosos

$$M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^- \qquad K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2$$

$$M^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^+ \qquad K_1 = [MOH^+]/[M^{2+}][OH^-]$$

Metal	log K_{ps}	log K_1
Mg^{2+}	−11,15	2,58
Ca^{2+}	−5,19	1,30
Sr^{2+}	—	0,82
Ba^{2+}	—	0,64

Nota: 25°C e força iônica = 0.

Demonstração 6-2 O Chafariz de HCl

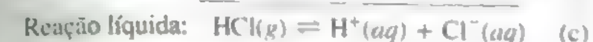
A dissociação completa do HCl em H^+ e Cl^- torna o HCl(*g*) extremamente solúvel em água.



$$HCl(g) \rightleftharpoons HCl(aq) \qquad (a)$$



$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (b)$$



$$\text{Reação líquida:} \quad HCl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (c)$$

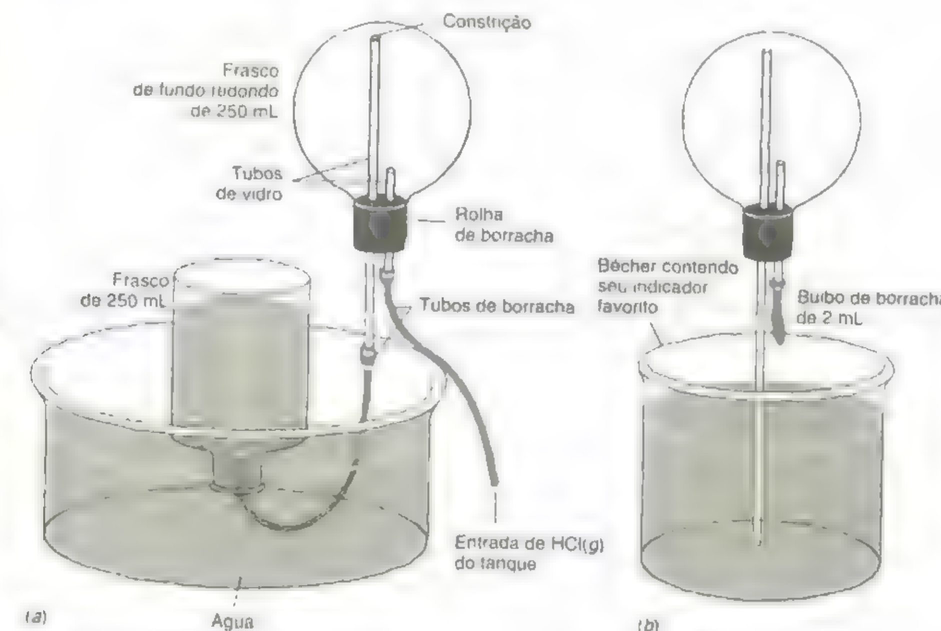
Como o equilíbrio da Reação b está muito mais para a direita, a reação é totalmente empurrada para a direita.

Desafio A variação da energia livre padrão ($\Delta G°$) para a Reação c é −36,0 kJ/mol. Mostre que a constante de equilíbrio é $2,0 \times 10^6$.

A extrema solubilidade do HCl(*g*) em água é a base do chafariz de HCl, montado como se mostra a seguir. Na Fig. a, um balão de fundo redondo de 250 mL invertido contendo ar é colocado com seu tubo de entrada conectado a uma fonte de HCl(*g*) e seu tubo de saída conectado a um frasco invertido com água. Enquanto o HCl entra no balão, o ar é deslocado. Quando o frasco estiver cheio de ar, o balão estará cheio principalmente com HCl(*g*).

As mangueiras são desconectadas e substituídas por um bécher de indicador e um bulbo de borracha (Fig. b). Como indicador, usamos o púrpura de metila, que é verde acima de pH 5,4 e púrpura abaixo de pH 4,8. Quando ~1 mL de água é esguichado do bulbo de borracha para dentro do balão, é criado um vácuo e a solução de indicador é sugada para dentro do balão, produzindo um fascinante chafariz (ver Prancha 1, encarte em cores).

Questão Por que se cria um vácuo quando a água é esguichada dentro do balão, e por que o indicador muda de cor quando entra no balão?



Boxe 6-3 A Estranha Conduta do Ácido Fluorídrico[9]

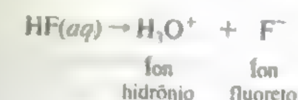
Os haletos de hidrogênio HCl, HBr e HI são todos ácidos fortes, o que significa que as reações



$$HX(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-$$

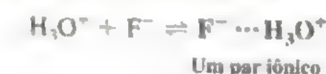
(X = Cl, Br, I) são completas. Por que, então, o HF se comporta como um ácido fraco?

A resposta é curiosa. Primeiro, HF doa completamente seu próton para H_2O:



$$HF(aq) \rightarrow \underset{\text{Íon hidrônio}}{H_3O^+} + \underset{\text{Íon fluoreto}}{F^-}$$

No entanto, o fluoreto forma a mais forte ligação de hidrogênio do que qualquer íon. O íon hidrônio permanece firmemente associado ao F^- através de uma ligação de hidrogênio. Chamamos de associações esse tipo de **par iônico**.

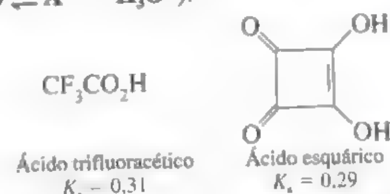


$$\underset{\text{Um par iônico}}{H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons F^- \cdots H_3O^+}$$

Pares iônicos são comuns em soluções aquosas de qualquer íon com uma carga maior que 1.[14] Pares iônicos são a regra em solventes não-aquosos, que não promovem a dissociação iônica tão bem quanto a água.

Assim, o HF não se comporta como um ácido forte porque os íons F^- e H_3O^+ permanecem associados entre si. Dissolver um mol do ácido forte HCl em água produz um mol de H_3O^+ livre. Dissolver um mol do ácido "fraco" HF em água produz muito pouco H_3O^+ livre.

O ácido hidrofluorídrico não é o único com essa tendência de formar pares iônicos. Suspeita-se de que vários ácidos moderadamente fortes, tais como os mostrados a seguir, existem predominantemente como pares iônicos em solução aquosa ($HA + H_2O \rightleftharpoons A^- \cdots H_3O^+$).[15]



Ácido trifluoracético K_a = 0,31 Ácido esquárico K_a = 0,29

A constante de equilíbrio é chamada K_a, a **constante de dissociação ácida**. Por definição, um ácido fraco é o que se dissocia apenas parcialmente em água. Essa definição significa que K_a é "pequeno" para um ácido fraco.

Bases fracas, B, reagem com água por abstração de um próton da H_2O:

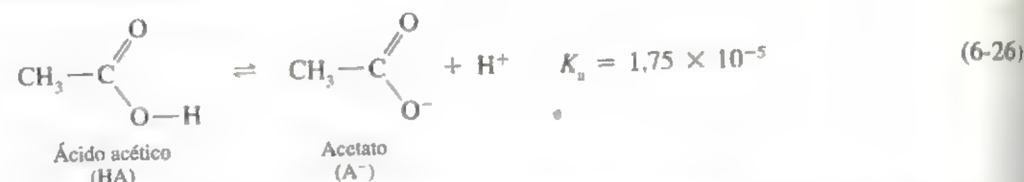


Hidrólise de base: $$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \tag{6-25}$$

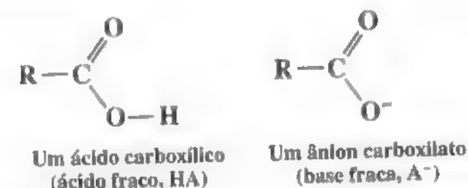
A constante de equilíbrio K_b é chamada de **constante de hidrólise da base** ou, equivocadamente, **constante de "dissociação" da base**. Por definição, uma base fraca é aquela cuja K_b é "pequena".

Classes Comuns de Ácidos e Bases Fracos

O ácido acético é um ácido fraco típico.

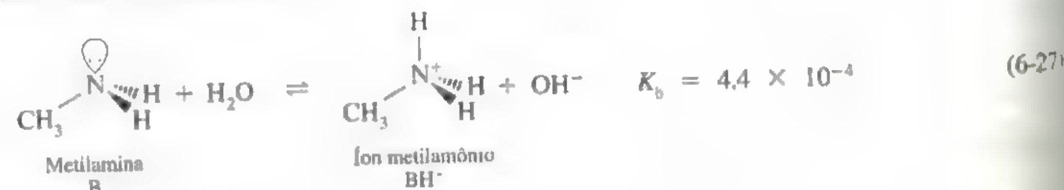


O ácido acético é um representante dos ácidos carboxílicos, que têm a fórmula geral RCO_2H, onde R é um substituinte orgânico. *A maioria dos* **ácidos carboxílicos** *é ácido fraco, e a maioria dos* **ânions carboxilatos** *é base fraca.*

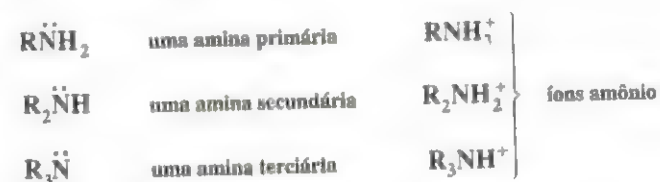


Um ácido carboxílico (ácido fraco, HA) **Um ânion carboxilato (base fraca, A⁻)**

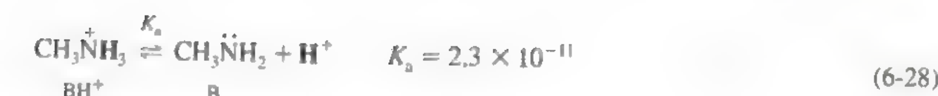
A metilamina é uma base fraca típica.



As aminas são compostos que contêm nitrogênio:



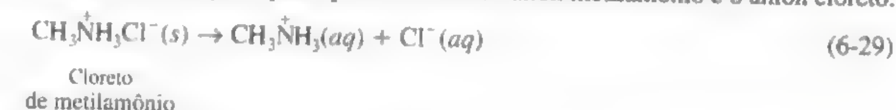
As **aminas** *são bases fracas, e os* **íons amônio** *são ácidos fracos.* A "mãe" de todas as aminas é a amônia, NH_3. Quando uma base como a metilamina reage com água, o produto é um ácido conjugado. Ou seja, o íon metilamônio produzido na Reação 6-27 é um ácido fraco:



$$\underset{BH^+}{CH_3\overset{+}{N}H_3} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{B}{CH_3\ddot{N}H_2} + H^+ \qquad K_a = 2{,}3 \times 10^{-11} \tag{6-28}$$

O íon metilamônio é o ácido conjugado da metilamina.

Você deve aprender a reconhecer se um composto terá propriedades ácidas ou básicas. O cloreto de metilamônio, por exemplo, dissocia-se completamente em solução aquosa para fornecer o cátion metilamônio e o ânion cloreto:



$$CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^-(s) \rightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3(aq) + Cl^-(aq) \tag{6-29}$$

Cloreto de metilamônio

O íon metilamônio, por ser o ácido conjugado da metilamina, é um ácido fraco (Reação 6-28). O íon cloreto é a base conjugada do HCl, um ácido forte. Isso significa que Cl^- *não possui uma tendência real de se associar a* H^+, do contrário HCl não seria um ácido forte. Prevemos que a solução de cloreto de metilamônio será ácida, porque o íon metilamônio é um ácido e o Cl^- não é uma base.

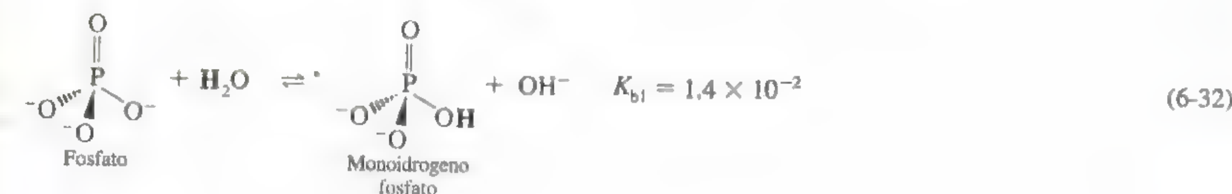
Desafio O fenol (C_6H_5OH) é um ácido fraco. Explique por que uma solução de composto iônico fenolato de potássio ($C_6H_5O^-K^+$) é básica.

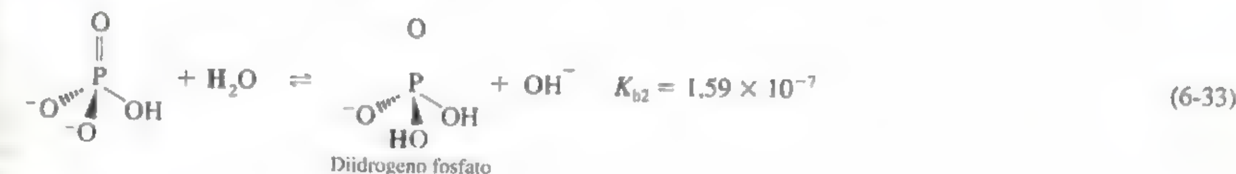
Ácidos e Bases Polipróticos

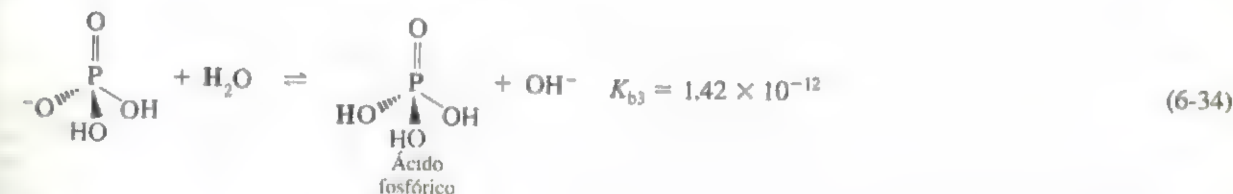
Ácidos e bases polipróticos são compostos que podem doar ou receber mais de um próton. O ácido oxálico, por exemplo, é diprótico, e o fosfato é tribásico:







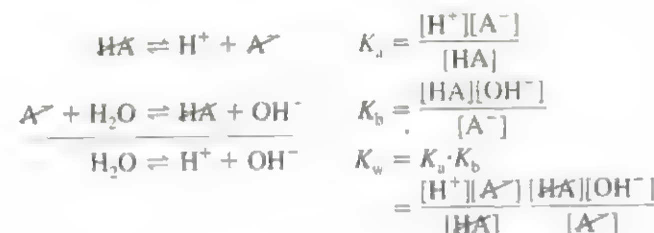




A notação-padrão para constantes de dissociação sucessivas de um ácido poliprótico é K_1, K_2, K_3, e assim por diante, com o subscrito "a" normalmente omitido. Conservamos ou omitimos o subscrito conforme ditar a clareza. Para sucessivas constantes de hidrólise básica, conservamos o subscrito "b". Os exemplos acima ilustram que K_{a1} (ou K_1) *refere-se às espécies ácidas com a maioria dos prótons e* K_{b1} *refere-se às espécies básicas com o menor número de prótons.* O ácido carbônico, um interessante ácido carboxílico diprótico derivado do CO_2, está descrito no Boxe 6-4.

Relação entre K_a e K_b

Existe uma importante relação entre K_a e K_b de um par ácido-base conjugado em solução aquosa. Podemos obter esse resultado com o ácido HA e sua base conjugada A^-.



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = K_a \cdot K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Quando as reações acima são somadas, suas constantes de equilíbrio são multiplicadas, para dar

Relação entre K_a e K_b para o par conjugado: $\qquad K_a \cdot K_b = K_w \qquad$ (6-35)

A Eq. 6-35 aplica-se a qualquer ácido e sua base conjugada em solução aquosa.

EXEMPLO Encontrando o K_b para a Base Conjugada

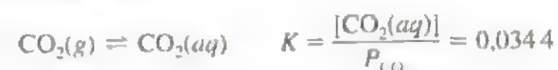
O K_a para o ácido acético é $1{,}75 \times 10^{-5}$ (Reação 6-26). Encontre o K_b para o íon acetato.

SOLUÇÃO Esta é trivial.

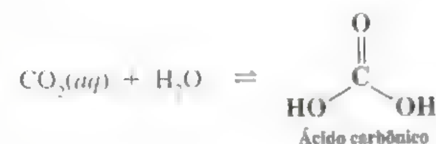
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}75 \times 10^{-5}} = 5{,}7 \times 10^{-10}$$

Boxe 6-4 Ácido Carbônico[16]

O ácido carbônico é formado pela reação do dióxido de carbono com água:



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} = 0{,}0344$$



$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \approx 1{,}3 \times 10^{-3}$$



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1} = 4{,}45 \times 10^{-7}$$

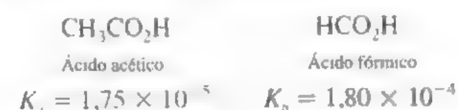
Bicarbonato



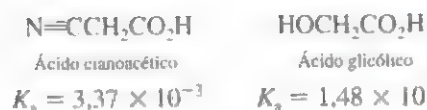
$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11}$$

Carbonato

Sua ação como um ácido diprótico a princípio parece anômala, porque o valor de K_{a1} é cerca de 10^2 a 10^4 vezes menor do que o K_a para outros ácidos carboxílicos.

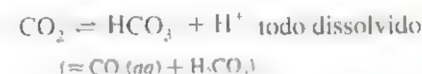


CH_3CO_2H	HCO_2H
Ácido acético	Ácido fórmico
$K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$	$K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$



$N{\equiv}CCH_2CO_2H$	$HOCH_2CO_2H$
Ácido cianoacético	Ácido glicólico
$K_a = 3{,}37 \times 10^{-3}$	$K_a = 1{,}48 \times 10^{-4}$

A razão para essa anomalia não é que o H_2CO_3 seja raro, mas, ao contrário, que o valor comumente dado para K_{a1} aplica-se à equação



$$CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad \text{todo dissolvido} \; (= CO_2(aq) + H_2CO_3)$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq) + H_2CO_3]} = 4{,}45 \times 10^{-7}$$

Apenas cerca de 0,2% do CO_2 dissolvido está na forma H_2CO_3. Quando o valor real de $[H_2CO_3]$ é usado no lugar do valor $[H_2CO_3 + CO_2(aq)]$, o valor da constante de equilíbrio torna-se

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 2 \times 10^{-4}$$

A hidratação do CO_2 (reação do CO_2 com H_2O) e a desidratação do H_2CO_3 são reações lentas, que podem ser demonstradas com facilidade em sala de aula.[16] Células vivas utilizam a enzima *anidrase carbônica* para acelerar a velocidade na qual H_2CO_3 e CO_2 se equilibram para processar esse metabólito chave. A enzima produz um ambiente bom para a reação do CO_2 com OH^-, abaixando a *energia de ativação* (a barreira de energia para a reação) de 50 para 26 kJ/mol[17] e aumentando a velocidade da reação por mais de um fator de 10^6.

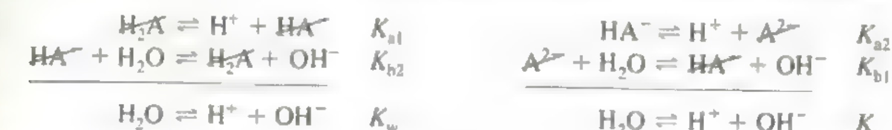
EXEMPLO Encontrando o K_a para o Ácido Conjugado

O K_b para a metilamina é $4{,}4 \times 10^{-4}$ (Reação 6-27). Encontre o K_a para o íon metilamônio.

SOLUÇÃO Novamente,

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2{,}3 \times 10^{-11}$$

Para um ácido diprótico, podemos obter relações entre cada um dos dois ácidos e suas bases conjugadas:



$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_{a1} \qquad\qquad HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_{a2}$$
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \quad K_{b2} \qquad\qquad A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_{b1}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w \qquad\qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w$$

Os resultados finais são

Relação geral entre K_a e K_b: $\qquad K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \qquad$ (6-36)

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \qquad (6\text{-}37)$$

Desafio Deduza os resultados que se seguem para um ácido triprótico:

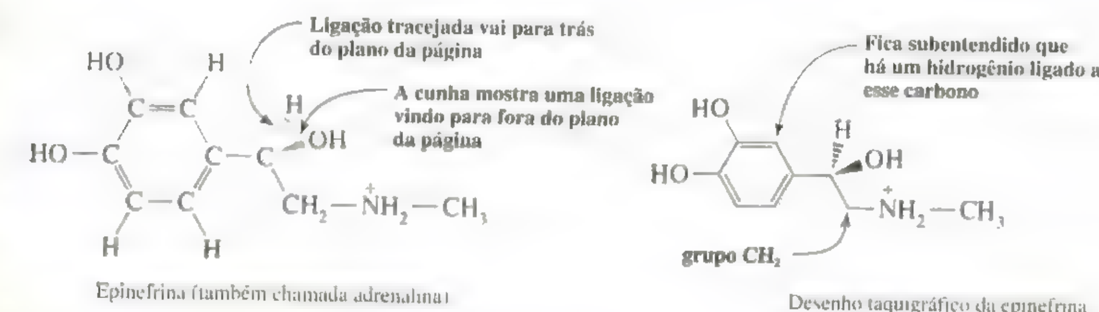
$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w \qquad (6\text{-}38)$$

$$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w \qquad (6\text{-}39)$$

$$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w \qquad (6\text{-}40)$$

Taquigrafia para Estruturas Orgânicas

Começamos a encontrar muitos compostos orgânicos (que contêm carbono) neste livro. Químicos e bioquímicos usam convenções simples para representar moléculas para evitar escrever todos os átomos. Cada vértice de uma estrutura é entendido como sendo um átomo de carbono, a menos que seja explicitado de outra forma. Na taquigrafia, normalmente omitimos as ligações entre carbono e hidrogênio. O carbono forma quatro ligações químicas. Se você vê um carbono fazendo menos que quatro ligações, as ligações restantes são consideradas átomos de hidrogênio que não estão escritos. Eis um exemplo:



Epinefrina (também chamada adrenalina) — Desenho taquigráfico da epinefrina

A taquigrafia mostra que o átomo de carbono na parte superior direita do anel de seis membros do benzeno forma três ligações com outros átomos de carbono (uma ligação simples e uma ligação dupla), então deverá existir um átomo de hidrogênio ligado a este átomo de carbono. O átomo de carbono do lado esquerdo do anel benzênico forma três ligações com outros átomos de carbono e uma ligação com um átomo de oxigênio. Não há átomo de hidrogênio oculto ligado a este carbono. No grupo CH_2 adjacente ao nitrogênio, ambos os átomos de hidrogênio são omitidos na estrutura taquigrafada.

Termos para Compreensão

ácido
ácido carboxílico
ácido de Brønsted-Lowry
ácido de Lewis
amina
ânion carboxilato
autoprotólise
base
base de Brønsted-Lowry
base de Lewis
bases e ácidos polipróticos
constante de "dissociação" da base (K_b)
constante de dissociação do ácido (K_a)
constante de equilíbrio
constante de formação cumulativa
constante de formação em etapas
constante de formação total
constante de hidrólise da base (K_b)
co-precipitação
desproporcionalidade
efeito do íon comum
endotérmico
energia livre de Gibbs
entropia
estado-padrão
exotérmico
íon amônio
íon complexo
íon hidrônio
ligante
mudança de entalpia
neutralização
par ácido-base conjugado
par iônico
pH
princípio de Le Châtelier
produto de solubilidade
quociente de reação
sal
solução ácida
solução básica
solução saturada
solvente aprótico
solvente prótico

Resumo

Para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a constante de equilíbrio é $K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$. As concentrações dos solutos devem ser expressas em moles por litro; as concentrações dos gases devem ser expressas em atmosferas; e as concentrações de sólidos puros, líquidos e solventes são omitidas. Se a direção da reação é mudada, $K' = 1/K$. Se duas reações são somadas, $K_3 = K_1K_2$. O valor da constante de equilíbrio pode ser calculado a partir da mudança da energia livre para uma reação química: $K = e^{-\Delta G°/RT}$. A equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ resume as observações de que uma reação é favorecida se libera calor (exotérmica, ΔH negativo) ou aumenta a desordem (ΔS positivo). O princípio de Le Châtelier prediz o efeito na reação química quando reagentes ou produtos são adicionados, ou a temperatura é mudada. O quociente de reação, Q, é usado para expressar como o sistema deve mudar para atingir o equilíbrio.

O produto de solubilidade, que é a constante de equilíbrio para a dissolução de um sal sólido, é usado para calcular a solubilidade do sal em solução aquosa. Se um dos íons de um sal está presente na solução, a solubilidade desse sal diminui (o efeito do íon comum). Você deverá ser capaz de avaliar a possibilidade de precipitar seletivamente um íon de uma solução contendo outros íons. Em altas concentrações de ligantes, o íon metálico precipitado pode se redissolver devido à formação de íons complexos solúveis. Em um complexo de íon metálico, o metal é um ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons) e o ligante é uma base de Lewis (doador de um par de elétrons). Propor e resolver problemas de equilíbrio são habilidades importantes, assim como usar e examinar aproximações numéricas.

Ácidos de Brønsted-Lowry são doadores de prótons, e bases de Brønsted-Lowry são receptores de prótons. Um ácido aumenta a concentração de H_3O^+ em solução aquosa, e a base aumenta a concentração de OH^-. Um par ácido-base relacionado através do ganho ou perda de um simples próton é descrito como conjugado. Quando um próton é transferido de uma molécula para outra de um solvente prótico, a reação é chamada de autoprotólise.

A definição de pH é $pH = -\log[H^+]$ (a qual será modificada posteriormente para a inclusão da atividade). K_a é a constante de equilíbrio para a dissociação de um ácido: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$. K_b é a constante de hidrólise base da reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$. Quando K_a ou K_b são grandes, diz-se que o ácido ou a base é forte; caso contrário, o ácido ou a base é fraca. Os ácidos e bases fortes mais comuns estão listados na Tabela 6-2, que você deverá memorizar. Os ácidos fracos mais comuns são os ácidos carboxílicos (RCO_2H), e as bases fracas mais comuns são as aminas ($R_3N:$) Os ânions carboxilato (RCO_2^-) são bases fracas, e os íons amônio (R_3NH^+) são ácidos fracos. Para um par ácido-base conjugado em água, $K_a \cdot K_b = K_w$. Para os ácidos polipróticos, designamos as constantes de dissociação sucessivas como K_{a1}, K_{a2}, K_{a3},..., ou apenas K_1, K_2, K_3,... Para espécies polibásicas, designamos as constantes de hidrólise sucessivas como K_{b1}, K_{b2}, K_{b3},... Para um sistema poliprótico com n prótons, a relação entre a i-ésima K_a e a $(n-i)$ésima K_b é $K_{ai} \cdot K_{b(n+1-i)} = K_w$. Na taquigrafia química para representar estruturas orgânicas, cada vértice é um átomo de carbono. Se são mostradas menos de quatro ligações para o carbono, fica subentendido que átomos de H estão ligados ao carbono, fazendo desta forma quatro ligações.

Exercícios

6-A. Considere os equilíbrios a seguir, nos quais todos os íons são aquosos:

(1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$ $\quad K = 2{,}0 \times 10^3$
(2) $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$ $\quad K = 9{,}3 \times 10^1$
(3) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $\quad K = 1{,}8 \times 10^{-10}$

(a) Calcule o valor numérico da constante de equilíbrio para a reação $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$.
(b) Calcule a concentração de $AgCl(aq)$ em equilíbrio com AgCl sólido não-dissolvido em excesso.
(c) Encontre o valor numérico de K para a reação $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$.

6-B. A Reação 6-7 é colocada em equilíbrio em uma solução contendo inicialmente BrO_3^- a 0,0100 M, Cr^{3+} a 0,0100 M, e H^+ a 1,00 M.
(a) Monte uma equação análoga à Eq. 6-10 para encontrar as concentrações no equilíbrio.
(b) Sendo $K = 1 \times 10^{11}$ para a Reação 6-7, é razoável supor que a reação chegará próximo à "totalidade" para a direita, isto é esperamos que tanto a concentração de Br^- quanto a de $Cr_2O_7^{2-}$ estejam próximas de 0,00500 M no equilíbrio. (Por quê?) Utilizando essas concentrações para Br^- e $Cr_2O_7^{2-}$, encontre as concentrações de BrO_3^- e Cr^{3+} no equilíbrio. Note que o Cr^{3+} é o reagente limitante nesse problema. A reação utiliza completamente o Cr^{3+} antes de consumir todo o BrO_3^-.

6-C. Quantos gramas de iodato de lantânio, $La(IO_3)_3$, que se dissocia em La^{3+} e $3IO_3^-$, irão se dissolver em 250,0 mL de **(a)** água; **(b)** $LiIO_3$ 0,050 M?

6-D. O que será mais solúvel (em número de moles de metal dissolvido por litro de solução)?
(a) $Ba(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-9}$) ou $Ca(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 7{,}1 \times 10^{-7}$)
(b) $TlIO_3$ ($K_{ps} = 3{,}1 \times 10^{-6}$) ou $Sr(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 3{,}3 \times 10^{-7}$)

6-E. O Fe(III) pode ser precipitado de uma solução ácida pela adição de OH^- para formar $Fe(OH)_3(s)$. A que concentração de OH^- se reduzirá a concentração de Fe(III) a $1{,}0 \times 10^{-10}$ M? Se Fe(II) for usado em seu lugar, que concentração de OH^- será necessária para reduzir a concentração de Fe(II) a $1{,}0 \times 10^{-10}$ M?

6-F. Deseja-se separar 99% do Ca^{2+} presente em uma solução contendo Ca^{2+} a 0,010 M e Ce^{3+} a 0,010 M pela precipitação com oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Dados os produtos de solubilidade a seguir, determine se isso é exeqüível.





6-G. Para uma solução de Ni^{2+} e etilenodiamina, aplicam-se as seguintes constantes de equilíbrio a 20°C:





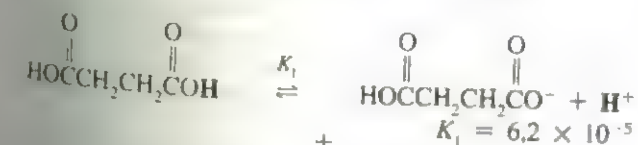


Calcule a concentração de Ni^{2+} livre na solução preparada pela mistura de 0,100 mol de en e 1,00 mL de solução de Ni^{2+} a 0,0100 M e diluída a 1,00 L com solução de base diluída (a qual mantém toda a en na sua forma não-protonada). [*Sugestão*: Presuma que aproximadamente todo o Ni está na forma $Ni(en)_3^{2+}$ (isto é, $[Ni(en)_3^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-5}$ M)]. Você precisará calcular as concentrações do $Ni(en)^{2+}$ e $Ni(en)_2^{2+}$ para verificar se essa suposição não é contraditória.

6-H. Se cada uma das substâncias seguintes for dissolvida em água, a solução obtida será ácida, básica ou neutra?

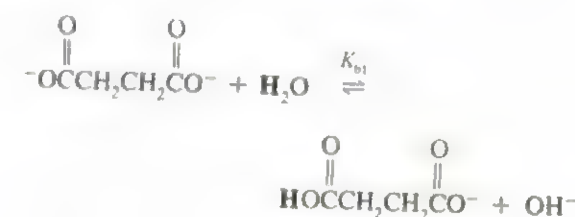
(a) Na^+Br^-
(b) $Na^+CH_3CO_2^-$
(c) $NH_4^+Cl^-$
(d) K_3PO_4
(e) $(CH_3)_4N^+Cl^-$
(f) $(CH_3)_4N^+$ [anel benzênico] $-CO_2^-$

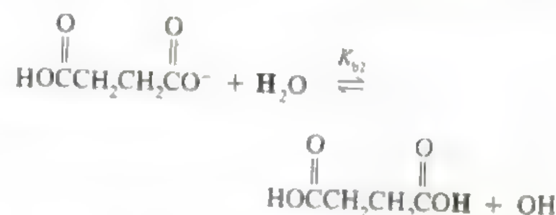
6-I. O ácido succínico se dissocia como se segue:



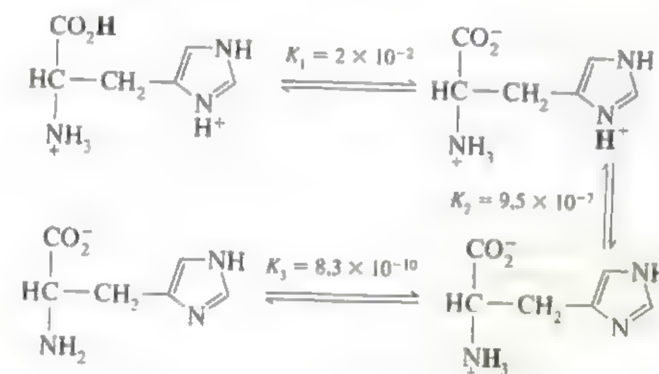


Calcule K_{b1} e K_{b2} para as seguintes reações:

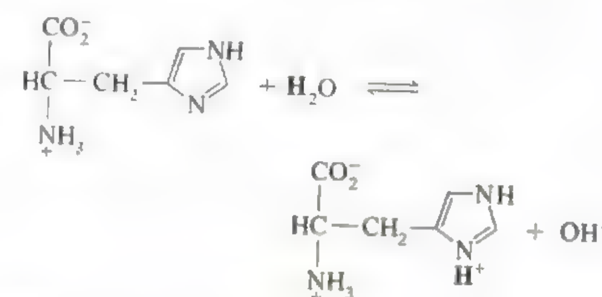




6-J. A histidina é um aminoácido triprótico:



Qual o valor da constante de equilíbrio para a reação?



6-K. (a) Usando os valores de K_w na Tabela 6-1, calcule o pH da água destilada a 0°C, 20°C e 40°C.
(b) A constante de equilíbrio para a reação $D_2O \rightleftharpoons D^+ + OD^-$ é $K = [D^+][OD^-] = 1{,}35 \times 10^{-15}$ a 25°C (onde as concentrações são expressas em número de moles por litro). Nessa equação, D significa deutério, que é o isótopo ^2H. Qual é o pD ($= -\log[D^+]$) para D_2O neutra?

Problemas

Equilíbrio e Termodinâmica

6-1. Para avaliar a constante de equilíbrio na Eq. 6-2, precisamos expressar as concentrações dos solutos em número de moles por litro, gases em atmosferas e omitir sólidos, líquidos e solventes. Explique por quê.

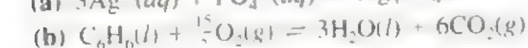
6-2. Por que dizemos que a constante de equilíbrio para a reação $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (ou qualquer outra reação) é adimensional?

6-3. Predições sobre a direção de uma reação baseada na energia livre de Gibbs ou no princípio de Le Châtelier são consideradas *termodinâmicas*, e não *cinéticas*. Explique o que isso significa.

6-4. Escreva a expressão para a constante de equilíbrio para cada uma das reações que se seguem. Escreva a pressão da molécula gasosa, X, como P_X.



(a) $3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ag_3PO_4(s)$



(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3H_2O(l) + 6CO_2(g)$

6-5. Para a reação $2A(g) + B(aq) + 3C(l) \rightleftharpoons D(s) + 3E(g)$, as concentrações no equilíbrio são encontradas como sendo

A: $2,8 \times 10^3$ Pa C: 12,8 M E: $3,6 \times 10^4$ torr
B: $1,2 \times 10^{-2}$ M D: 16,5 M

Encontre o valor numérico da constante de equilíbrio que estaria em uma tabela convencional de constantes de equilíbrio.

6-6. Das equações



$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$ $K = 3,0 \times 10^{-8}$



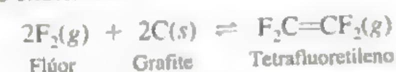
$HOCl + OBr^- \rightleftharpoons HOBr + OCl^-$ $K = 15$

encontre o valor de K para a reação $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$. Todas as espécies são aquosas.

6-7. (a) Uma variação favorável de entropia ocorre quando ΔS é positivo. A ordem do sistema aumenta ou diminui quando ΔS é positivo?
(b) Uma variação favorável de entalpia ocorre quando ΔH é negativo. O sistema absorve ou libera calor quando ΔH é negativo?
(c) Escreva a relação entre ΔG, ΔH e ΔS. Use os resultados de **(a)** e **(b)** para dizer se ΔG será positivo ou negativo para mudanças espontâneas.

6-8. Para a reação $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$, $\Delta G° = +59,0$ kJ/mol a 298,15 K. Encontre o valor de K para a reação.

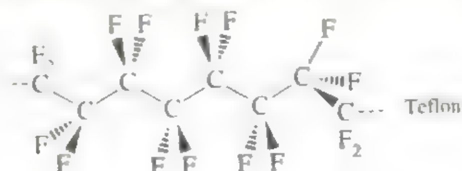
6-9. A formação do tetrafluoretileno a partir de seus elementos é altamente exotérmica:



$$2F_2(g) + 2C(s) \rightleftharpoons F_2C{=}CF_2(g)$$

Flúor Grafite Tetrafluoretileno

(a) Se uma mistura de F_2, grafite e C_2F_4 está em equilíbrio em um sistema fechado, a reação irá para a direita ou para a esquerda quando F_2 é adicionado?
(b) Uma rara bactéria do planeta Teflon come C_2F_4 e produz Teflon para a sua parede celular. A reação irá para a direita ou para a esquerda quando essas bactérias forem adicionadas?



(c) A reação irá para a direita ou para a esquerda se é acrescentado grafite sólido? (Despreze qualquer efeito de aumento de pressão produzido pelo decréscimo de volume no vaso quando é adicionado sólido.)
(d) A reação irá para a direita ou para a esquerda se o recipiente for comprimido a um oitavo do seu volume original?
(e) A constante de equilíbrio irá aumentar ou diminuir se o recipiente for aquecido?

6-10. Quando $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ é secado em uma estufa, ele perde água gasosa:



$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) \rightleftharpoons BaCl_2(s) + H_2O(g)$$

$$\Delta H° = 63,11 \text{ kJ/mol a } 25°C$$

$$\Delta S° = +148 \text{ J/(K·mol) a } 25°C$$

(a) Escreva a constante de equilíbrio para essa reação. Calcule a pressão de vapor da H_2O gasosa sobre o $BaCl_2 \cdot H_2O$ a 298 K.
(b) Presumindo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não são dependentes da temperatura (uma suposição pobre), estime a temperatura em que a pressão de vapor de $H_2O(g)$ sobre o $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ seja de 1 atm.

6-11. A constante de equilíbrio para a reação da amônia com a água tem os seguintes valores na faixa de 5-10°C:



$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K = 1,479 \times 10^{-5} \text{ a } 5°C$$

$$K = 1,570 \times 10^{-5} \text{ a } 10°C$$

(a) Presumindo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são constantes no intervalo de 5-10°C, use a Eq. 6-8 para encontrar o valor de $\Delta H°$ para a reação nessa faixa de temperatura.
(b) Descreva como a Eq. 6-8 pode ser usada para fazer um gráfico linear para determinar $\Delta H°$, se $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são constantes acima de certa faixa de temperatura.

6-12. Para a reação $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$, $K = 7,2 \times 10^{-4}$ a 1.362 K e $\Delta H°$ é positivo. Um vaso é carregado com 48,0 Pa de HBr, 1.370 Pa de H_2 e 3.310 Pa de Br_2 a 1.362 K.
(a) A reação procederá para a direita ou para a esquerda para atingir o equilíbrio?
(b) Calcule a pressão (em pascals) de cada espécie no recipiente no equilíbrio.
(c) Se a mistura no equilíbrio é comprimida à metade de seu volume original, a reação procederá para a direita ou para a esquerda para restabelecer o equilíbrio?
(d) Se a mistura no equilíbrio é aquecida de 1.362 para 1.407 K, HBr será formado ou consumido de forma a restabelecer o equilíbrio?

Produto de Solubilidade

6-13. Use o produto de solubilidade para calcular a solubilidade de CuBr (PM 143,45) em água expresso como **(a)** número de moles por litro e **(b)** gramas por 100 mL.

6-14. Use o produto de solubilidade para calcular a solubilidade do $Ag_4Fe(CN)_6$ (PM 643,42) ($\rightarrow 4Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$) em água expresso como **(a)** número de moles por litro; **(b)** gramas por 100 mL e **(c)** ppb de Ag^+ ($\approx$ ng Ag^+/mL).

6-15. O Ag^+ na concentração de 10-100 ppb (ng/mL) é um desinfetante eficaz para água de piscina. Porém, por motivos de

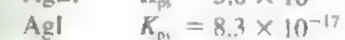
saúde humana, a concentração não poderá exceder algumas centenas de partes por bilhão. Uma maneira de manter a concentração de Ag^+ apropriada é adicionar à piscina um sal de prata pouco solúvel. Para cada um dos sais a seguir, calcule a concentração de Ag^+ (em partes por bilhão) existente no equilíbrio.



AgCl $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$



AgBr $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$



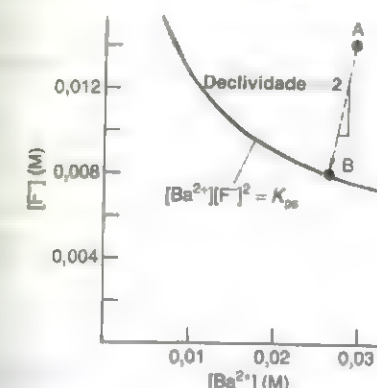
AgI $K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$

6-16. Encontre a concentração de Cu^{2+} em uma solução saturada com $Cu_4(OH)_6(SO_4)$.



$$Cu_4(OH)_6(SO_4)(s) \rightleftharpoons 4Cu^{2+} + 6OH^- + SO_4^{2-}$$
$$K = 2,3 \times 10^{-69}$$

6-17. O produto de solubilidade para o $BaF_2(s)$ é dado pela equação $[Ba^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$. Essa equação é plotada na figura a seguir.



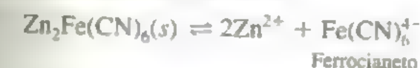
No ponto A, $[Ba^{2+}][F^-]^2 > K_{ps}$, e considera-se a solução *supersaturada*. Ela contém mais soluto do que devia estar presente no equilíbrio. Suponha que uma solução supersaturada com a composição A no gráfico é preparada de alguma maneira. A afirmação que se segue é falsa ou verdadeira? "A composição da solução no equilíbrio será dada pelo ponto B, o qual é ligado a A pela linha de declividade = 2."

Efeito do Íon Comum

6-18. Encontre a solubilidade (em gramas por litro) de $CaSO_4$ (PM 136,14) em **(a)** água destilada; **(b)** solução 0,50 M de $CaCl_2$.

6-19. Expresse a solubilidade do $AgIO_3$ em solução de KIO_3 10,0 mM como fração de sua solubilidade em água pura.

6-20. (a) Calcule a solubilidade (em miligramas por litro) de $Zn_2Fe(CN)_6$ em água destilada.
Esse sal se dissocia como se segue:



$$Zn_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Zn^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$$

Ferrocianeto

$$K_{ps} = 2,1 \times 10^{-16}$$

(b) Calcule a concentração molar de ferrocianeto em uma solução de $ZnSO_4$ a 0,040 M saturada com $Zn_2Fe(CN)_6$. O $ZnSO_4$ estará totalmente dissociado em Zn^{2+} e SO_4^{2-}.
(c) Que concentração molar de $K_4Fe(CN)_6$ deve ser adicionada a uma suspensão de $Zn_2Fe(CN)_6$ sólido em água para fornecer uma solução com $[Zn^{2+}] = 5,0 \times 10^{-7}$ M?

6-21. Consideremos como usar a *tentativa e erro para resolver equações complicadas*. No Boxe 6-1 tentamos resolver a equação $x(3x + 0,01)^3 - 10^{-8} = 0$. As soluções são chamadas de *raízes* da equação. Para um polinômio cuja maior potência é x^n, deverá haver n raízes, algumas das quais podem ser imaginárias (envolvendo $\sqrt{-1}$), e algumas das quais podem ser iguais a outras. Se resolvermos para uma concentração, interessar-nos-emos apenas por raízes reais positivas, porque uma concentração não pode ser negativa.

Faça uma planilha eletrônica em que a coluna A é x e a coluna B é $x(3x + 0,01)^3 - 10^{-8}$. Varie x de -5 a $+5$ e você constatará que a função $x(3x + 0,01)^3 - 10^{-8}$ possui raízes próximas a zero. Use suposições sistemáticas para variar a última casa decimal de x até que o valor de $x(3x + 0,01)^3 - 10^{-8}$ seja o mais próximo de 0. Então investigue a próxima casa decimal para a direita e refine sua resposta. Encontre uma raiz positiva e uma raiz negativa, cada uma com quatro algarismos significativos.

Separação por Precipitação

6-22. Considerações sobre o produto de solubilidade nos conduzem à expectativa de que o cátion A^{3+} seja 99,9999% separado do cátion B^{2+} pela adição do ânion X^-. Quando se tenta a separação, encontra-se contaminação de 0,2% do precipitado AX_3 com B^{2+}. Explique o que pode estar ocorrendo.

6-23. Que concentração de carbonato deve ser adicionada a uma solução de Zn^{2+} 0,10 M para precipitar 99,90% do Zn^{2+}?

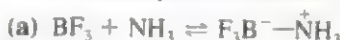
6-24. Se uma solução contendo Cl^-, Br^-, I^- e CrO_4^{2-} a 0,10 M é tratada com Ag^+, em qual ordem os ânions irão precipitar?

6-25. Uma solução contém Ca^{2+} a 0,0500 M e Ag^+ a 0,0300 M. Podem ser precipitados 99% de um dos íons pela adição de sulfato, sem precipitar o outro íon metálico? Qual será a concentração de Ca^{2+} quando se iniciar a precipitação do Ag_2SO_4?

Formação de Complexos

6-26. Explique por que a solubilidade total de espécies de chumbo na Fig. 6-2 inicialmente diminui e então cresce com o aumento da concentração de I^-. Dê um exemplo da química que ocorre em cada um dos dois domínios.

6-27. Identifique os ácidos de Lewis nas reações seguintes:



(a) $BF_3 + NH_3 \rightleftharpoons F_3B^-{-}\overset{+}{N}H_3$



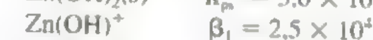
(b) $F^- + AsF_5 \rightleftharpoons AsF_6^-$

6-28. A constante de formação cumulativa para o $SnCl_2(aq)$ em solução 1,0 M de $NaNO_3$ é $\beta_2 = 12$. Encontre a concentração de $SnCl_2(aq)$ para uma solução em que as concentrações de Sn^{2+} e Cl^- são, ambas, de algum modo fixadas em 0,20 M.

6-29. Dado o equilíbrio a seguir, calcule as concentrações de cada espécie contendo zinco em uma solução saturada com $Zn(OH)_2(s)$ e contendo $[OH^-]$ a uma concentração fixa de $3,2 \times 10^{-7}$ M.



$Zn(OH)_2(s)$ $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$



$Zn(OH)^+$ $\beta_1 = 2,5 \times 10^4$



$Zn(OH)_3^-$ $\beta_3 = 7,2 \times 10^{15}$



$Zn(OH)_4^{2-}$ $\beta_4 = 2,8 \times 10^{15}$

6-30. Apesar de KOH, RbOH e CsOH não mostrarem evidência da associação entre metal e hidróxido em solução aquosa, Li^+ e Na^+ formam complexos com OH^-:



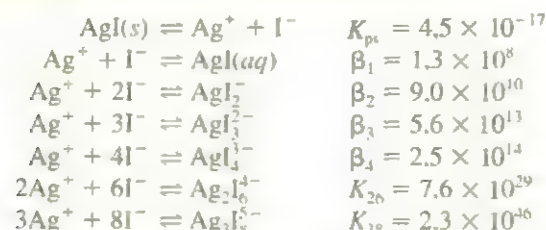
$$Li^+ + OH^- \rightleftharpoons LiOH(aq) \quad K_1 = \frac{[LiOH(aq)]}{[Li^+][OH^-]} = 0,83$$



$$Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaOH(aq) \quad K_1 = 0,20$$

Calcule a fração de sódio na forma NaOH(aq) em uma solução 1 F de NaOH.

6-31. Considere os seguintes equilíbrios:[18]


$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-17}$$
$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI(aq) \qquad \beta_1 = 1{,}3 \times 10^{8}$$
$$Ag^+ + 2I^- \rightleftharpoons AgI_2^- \qquad \beta_2 = 9.0 \times 10^{10}$$
$$Ag^+ + 3I^- \rightleftharpoons AgI_3^{2-} \qquad \beta_3 = 5.6 \times 10^{13}$$
$$Ag^+ + 4I^- \rightleftharpoons AgI_4^{3-} \qquad \beta_4 = 2.5 \times 10^{14}$$
$$2Ag^+ + 6I^- \rightleftharpoons Ag_2I_6^{4-} \qquad K_{26} = 7{,}6 \times 10^{29}$$
$$3Ag^+ + 8I^- \rightleftharpoons Ag_3I_8^{5-} \qquad K_{38} = 2{,}3 \times 10^{46}$$

Prepare uma planilha eletrônica na qual a concentração de I^- varie de $\log[I^-] = -8$ a $\log[I^-] = 0$ em incrementos de 0,5-log de unidade. Use a planilha eletrônica para calcular as concentrações de todas as espécies de prata aquosa, assim como a concentração total de prata dissolvida ($[Ag]_{total}$), e prepare um gráfico análogo ao da Fig. 6-2. No cálculo da prata total dissolvida, note que 1 mol de $Ag_2I_6^4$ possui 2 moles de Ag e que 1 mol de $Ag_3I_8^{5-}$ possui 3 moles de Ag. Aqui estão os cabeçalhos sugeridos para as colunas de sua planilha eletrônica: $\log[I^-]$, $[I^-]$, $[Ag^-]$, $[AgI(aq)]$, $[AgI_2]$, $[Ag_3I_3^{2-}]$, $[AgI_6^{3-}]$, $[Ag_2I_6^{4-}]$, $[Ag_2I_8^{5-}]$, $[Ag]_{total}$, $\log[Ag^+]$, $\log[AgI(aq)]$, $\log[AgI_2]$, $\log[Ag_2I_3^{2-}]$, $\log[Ag_3I_4^{3-}]$, $\log[Ag_2I_6^{4-}]$, $\log[Ag_3I_8^{5-}]$, $\log[Ag]_{total}$.

Ácidos e Bases

6-32. Distinga ácidos e bases de Lewis de ácidos e bases de Brønsted-Lowry. Dê um exemplo de cada.

6-33. Complete as lacunas:
(a) O produto de reação entre um ácido e uma base de Lewis é chamado ________________.
(b) A ligação entre um ácido e uma base de Lewis é chamada ________ ou __________.
(c) Ácidos e bases de Brønsted-Lowry relacionados pelo ganho ou perda de um próton são considerados __________________.
(d) Uma solução é *ácida* se ____________. Uma solução é *básica* se ________________.

6-34. Por que o pH da água destilada é usualmente <7? Como você pode evitar que isso ocorra?

6-35. SO_2 gasoso é produzido pela combustão de enxofre contido nos combustíveis, especialmente no carvão. Explique como o SO_2 na atmosfera produz chuva ácida.

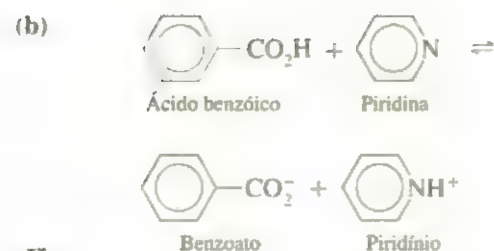
6-36. Use estruturas eletrônicas para indicar por que o hidróxido de tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+OH^-$, é um composto iônico, isto é, mostre por que o hidróxido não está covalentemente ligado ao resto da molécula.

6-37. Identifique os ácidos de Brønsted-Lowry entre os reagentes nas seguintes reações:
(a) $KCN + HI \rightleftharpoons HCN + KI$
(b) $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$

6-38. Escreva a reação de autoprotólise do H_2SO_4.

6-39. Identifique os pares ácido-base conjugados nas seguintes reações:
(a) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2 + H_3O^+$

(b)



pH

6-40. Calcule a concentração de H^+ e o pH das seguintes soluções:
(a) 0,010 M HNO_3
(b) 0,035 M KOH
(c) 0,030 M HCl
(d) 3,0 M HCl
(e) 0,010 M $[(CH_3)_4N^+]OH^-$
Hidróxido tetrametilamônio

6-41. Use a Tabela 6-1 para calcular o pH da água pura a **(a)** 0°C; **(b)** 25°C e **(c)** 100°C.

6-42. A constante de equilíbrio para a reação $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ é $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25°C. Qual o valor de K para a reação $4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$?

6-43. Uma solução ácida contendo La^{3+} a 0,010 M é tratada com NaOH até que $La(OH)_3$ precipite. Com que pH isso ocorre?

6-44. Considere os valores de K_w na Tabela 6-1. Use o princípio de Le Châtelier para decidir se a autoprotólise da água é endotérmica ou exotérmica a **(a)** 25°C; **(b)** 100°C e **(c)** 300°C.

Forças de Ácidos e Bases

6-45. Faça uma lista dos ácidos e bases fortes mais comuns. Memorize essa lista.

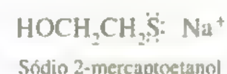
6-46. Escreva as fórmulas e os nomes de duas classes de ácidos fracos e duas classes de bases fracas.

6-47. Escreva a reação de dissociação para o ácido tricloroacético, Cl_3CCO_2H, e para o íon anilônio.



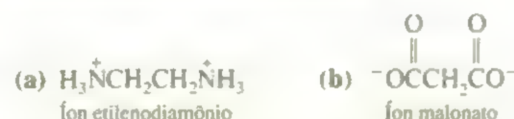
6-48. Escreva as reações de hidrólise para a piridina e para o sódio 2-mercaptoetanol.



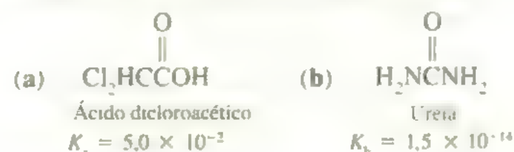


6-49. Escreva as equações de dissociação ácida e hidrólise do $NaHCO_3$.

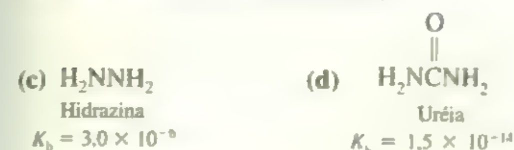
6-50. Escreva as etapas de reações ácido-base para os seguintes íons em água. Escreva o símbolo correto (p. ex., K_{b1}) para a constante de equilíbrio de cada reação.



6-51. Qual é o ácido mais forte, **(a)** ou **(b)**?



Qual é a base mais forte, **(c)** ou **(d)**?

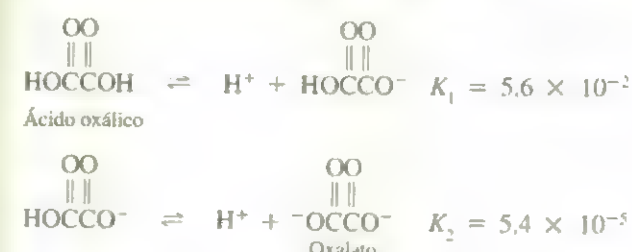


6-52. Escreva a constante de hidrólise do CN^-. Dado que o valor de K_a para o HCN é $6{,}2 \times 10^{-10}$, calcule o K_b para o CN^-.

6-53. Escreva a reação de dissociação do segundo hidrogênio do ácido fosfórico (H_3PO_4) e a reação de hidrólise total do oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$).

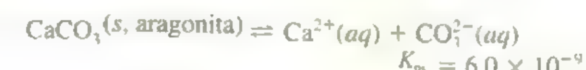
6-54. Dos valores de K_b para o fosfato nas Eqs. 6-32 a 6-34, calcule os três valores de K_a do ácido fosfórico.

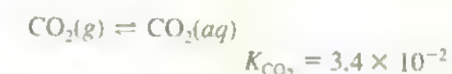
6-55. Das constantes de equilíbrio a seguir, calcule a constante de equilíbrio para a reação $HO_2CCO_2H \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$. Todas as espécies nesse problema são aquosas.

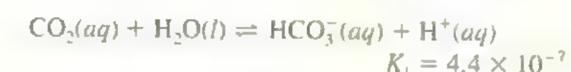


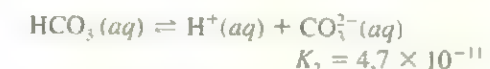
6-56. **(a)** Usando apenas o K_{ps} da Tabela 6-3, calcule quantos moles de $Ca(OH)_2$ serão dissolvidos em 1,00 L de água.
(b) Em quanto será afetada a solubilidade calculada em **(a)** pela reação de K_1 na Tabela 6-3?

6-57. O planeta Aragonose (constituído principalmente do mineral aragonita, cuja composição é $CaCO_3$) tem uma atmosfera que contém metano e dióxido de carbono, cada um a uma pressão de 0,10 atm. Os oceanos são saturados com aragonita e têm uma concentração de H^+ igual a $1{,}8 \times 10^{-7}$ M. Dados os equilíbrios que se seguem, calcule quantos gramas de cálcio estão contidos em 2,00 L de água do mar de Aragonose.


$$CaCO_3(s, \text{aragonita}) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = 6{,}0 \times 10^{-9}$$


$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K_{CO_2} = 3{,}4 \times 10^{-2}$$


$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \qquad K_1 = 4{,}4 \times 10^{-7}$$


$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_2 = 4{,}7 \times 10^{-11}$$

Não se apavore! Inverta a primeira reação, some todas as reações e veja o que se cancela.

Notas e Referências

1. D. P. Sheer and D. C. Harris, *J. Water Pollution Control Federation* **1982**, *54*, 1441.

2. Tudo o que você precisa saber sobre o princípio de Le Châtelier pode ser encontrado em F. G. Helfferich, *J. Chem. Ed.* **1985**, *62*, 305; R. Fernández-Prini, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 550; e L. K. Brice, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 387.

3. A solubilidade de uma vasta maioria de compostos iônicos aumenta com a temperatura, apesar do fato de que o calor padrão de solução ($\Delta H°$) é negativo para cerca de metade deles. Discussões dessa aparente contradição podem ser encontradas em G. M. Bodner *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 117; e R. S. Treptow, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 499.

4. Apesar de Hg_2^{2+} ser, sem dúvida, a forma mais comum de Hg(I), complexos do íon Hg^+ monoatômico foram caracterizados. Veja A. Renuka, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 871.

5. A. K. Sawyer, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 416.

6. E. Koubek, *J. Chem. Ed.* **1983**, *70*, 155.

7. Uma demonstração de precipitação seletiva pela adição de Pb^{2+} a uma solução contendo carbonato e iodeto é encontrada em T. P. Chirpich, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 359.

8. Uma base de dados para computador criteriosamente selecionada de constantes de equilíbrio é encontrada em R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46*, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, 1995. Algumas das compilações de constantes de equilíbrio são encontradas em L. G. Sillén and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (Chemical Society, London, Special Publications No. 17 and 25, 1964 and 1971); e A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants* (New York: Plenum Press, 1974-1989), uma coleção de vários volumes. Livros comerciais com medidas experimentais de constantes de equilíbrio incluem A. Martell and R. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants* (New York: VCH Publishers, 1992); K. A Conners, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability* (New York: John Wiley & Sons, 1987); M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (New York: John Wiley & Sons, 1988); e D. J. Leggett, Ed., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants* (New York: Plenum Press, 1985).

9. P. A Giguère, *J. Chem. Ed.* **1979**, *56*, 571; P. A. Giguère and S. Turrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5473.

10. Z. Xie, R. Bau, and C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5403.

11. F. A. Cotton, C. K. Fair, G. E. Lewis, G. N. Mott, K. K. Ross, A. J. Schultz, and J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5319.

12. K. Abu-Dari, K. N. Raymond, and D. P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3688.

13. Para o relato de uma demonstração com NH_3, veja N. C. Thomas, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 339.

14. S. J. Hawkes, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 421.

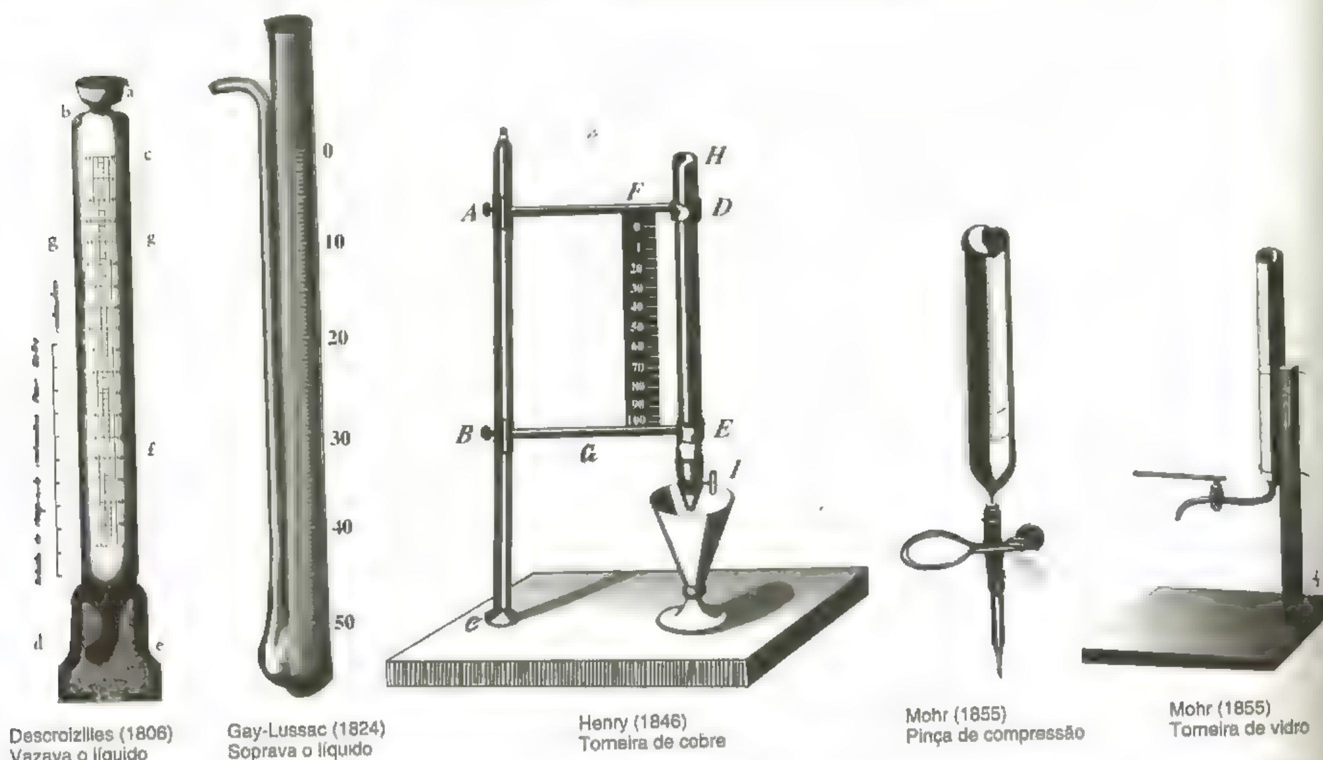
15. L. M. Schwartz, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 823.

16. M. Kern, *J. Chem. Ed.* **1960**, *37*, 14.

17. J. Åqvist, M. Fothergill, and A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 631; D. N. Silverman and S. Lindskog, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 30.

18. As constantes de equilíbrio se aplicam em solução 4 M de $NaClO_4$ a 25°C. As estruturas de alguns desses complexos, e certas espécies não-usuais como Ag_3I^{2+}, são discutidas por G. B. Kauffman, M. Karabassi and G. Bergerhoff, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 729.

A Evolução da Bureta[1]

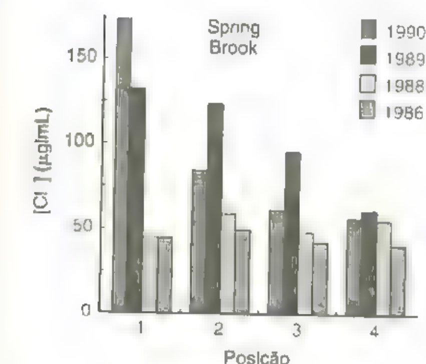


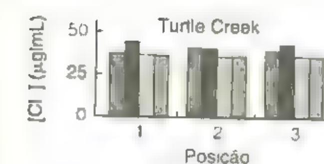
As buretas aterrorizaram estudantes de química analítica durante dois séculos. A bureta original de Descroizilles era usada quase da mesma maneira que um cilindro graduado. O orifício b no topo era fechado com um dedo, deixando entrar ar para um controle fino da saída de líquido do bico a. Na bureta de Gay-Lussac, o líquido era liberado do tubo curvo de vidro lateral. Uma rolha de cortiça adaptada com um pequeno tubo de vidro e um tubo de borracha era colocada no topo da bureta. O fluxo de líquido através do tubo lateral era controlado pelo sopro dentro do tubo de borracha. Henry descreveu a primeira bureta de vidro como uma torneira de cobre, mas esse sistema nunca foi muito aceito. A bureta de Mohr com uma pinça metálica em um tubo de borracha da Índia (também chamado caucho) dominou a análise volumétrica durante 100 anos. O único reagente analítico comum que era incompatível com a borracha era o permanganato de potássio. A torneira de vidro, similar às torneiras de Teflon de hoje, foi contemporânea da pinça metálica, mas a torneira não foi aperfeiçoada e não foi muito usada até meados do século vinte.

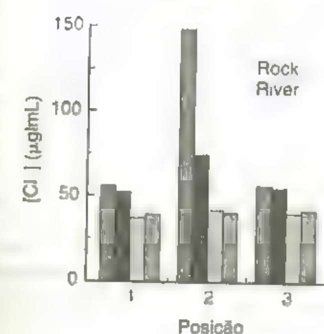
CAPÍTULO 7

Começando a Titulação

Análise volumétrica refere-se a todo procedimento no qual o volume de um reagente necessário para reagir com um constituinte em análise é medido. Neste capítulo, discutiremos os princípios gerais que se aplicam a qualquer procedimento volumétrico, e então focalizaremos as titulações de precipitação, acerca das quais você já sabe mais do que pode imaginar. Também introduziremos titulações espectrofotométricas, que são especialmente úteis em bioquímica. Como um exemplo do que você pode fazer com titulações de precipitação, estudantes do Beloit College mediram a concentração de Cl^- em um córrego local por um período de anos, com os resultados mostrados a seguir.







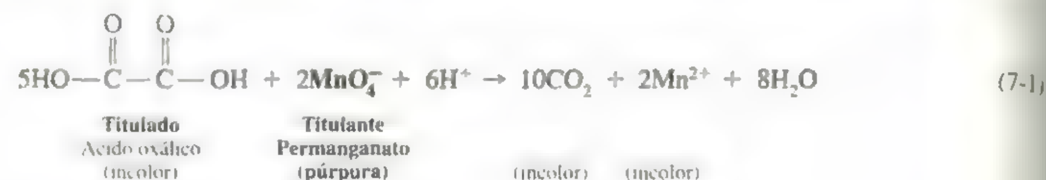
Concentrações de cloreto em córregos em Beloit, Wisconsin, medidas pela titulação de precipitação no Experimento 29-13 (veja o Problema 7-37). Spring Brook possui o menor fluxo e a maior variabilidade de ano para ano. Turtle Creek na posição 2 recebe sal vindo das ruas da cidade em alguns anos. [G. Lisensky and K. Reynolds, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 334.]

7-1 Titulações

Em uma **titulação**, incrementos da solução de reagente — **titulante** — são adicionados ao constituinte (**titulado**) até sua reação ficar completa. Da quantidade de titulante requerida, podemos calcular a quantidade de constituinte em análise que estará presente. O titulante normalmente é liberado de uma bureta, como mostra a Fig. 7-1.

Os principais requisitos para uma reação volumétrica são de que ela possua uma grande constante de equilíbrio e se processe rapidamente, isto é, cada incremento de titulante será completa e rapidamente consumido pelo titulado até que este acabe. As titulações mais comuns são baseadas em reações de ácido-base, oxidação-redução, formação de complexo e precipitação.

O **ponto de equivalência** ocorre quando a quantidade de titulante adicionado é a quantidade exata necessária para uma reação estequiométrica com o titulado. Por exemplo, 5 moles de ácido oxálico reagem com 2 moles de permanganato a quente em solução ácida quente:



$$5HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (7\text{-}1)$$

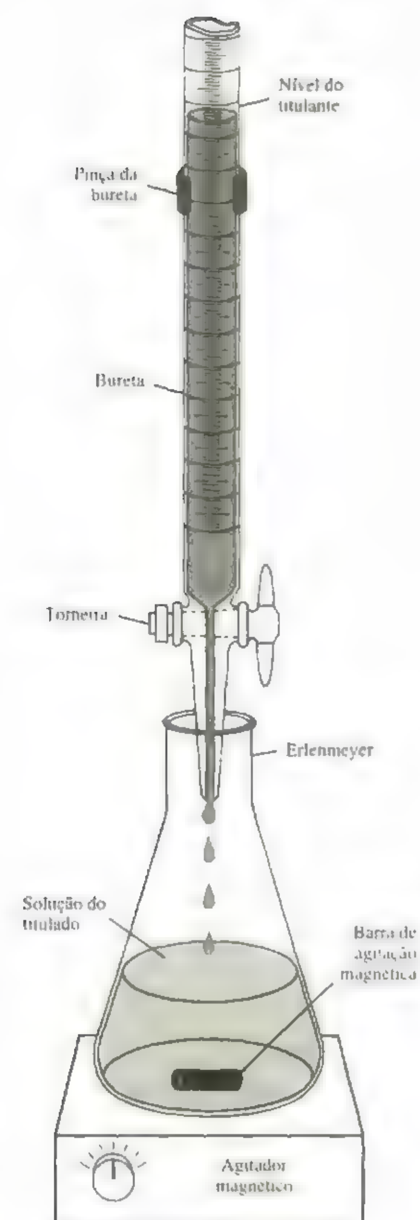


Fig. 7-1 Montagem típica para uma titulação. O titulado está contido no erlenmeyer e o titulante na bureta. A barra de agitação é um magneto recoberto com Teflon, o qual é inerte para quase todas as soluções. O bastão é girado por um magneto rotatório dentro do motor de agitação.

Se a solução desconhecida contém 5,000 mmoles de ácido oxálico, o ponto de equivalência é alcançado quando 2,000 mmoles de MnO_4^- tiverem sido adicionados.

O ponto de equivalência é o resultado ideal (teórico) que buscamos em uma titulação. O que realmente medimos é o **ponto final**, que é indicado pela súbita mudança em uma propriedade física da solução. Na Reação 7-1, um conveniente ponto final é o aparecimento repentino da cor púrpura de permanganato no erlenmeyer. Antes do ponto de equivalência, todo o permanganato adicionado é consumido pelo ácido oxálico, e a solução titulada permanece incolor. Após o ponto de equivalência, íons MnO_4^- que não reagem vão aumentando em quantidade suficiente para que sejam observados. O *primeiro traço* de cor púrpura indica o ponto final. Aqui, o ponto final não é exatamente igual ao ponto de equivalência porque mais MnO_4^-, além do necessário para reagir com o ácido oxálico, é necessário para mostrar a cor púrpura.

Os métodos de determinação quando o constituinte foi consumido incluem (1) detectar uma súbita mudança na tensão ou corrente entre um par de eletrodos (Fig. 7-9), (2) observar a mudança de cor de um indicador (Prancha 2, encarte em cores) e (3) monitorização da mudança da absorvância espectrofotométrica (Fig. 7-5). Um **indicador** é um composto com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente próximo ao ponto de equivalência. A mudança é causada pelo desaparecimento do titulado ou pelo aparecimento de excesso de titulante.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o inevitável **erro de titulação**. Pela escolha de uma propriedade física apropriada cuja mudança é facilmente observada (tal como cor do indicador, absorvância óptica do reagente ou do produto, ou pH), é possível o ponto final ser muito próximo ao ponto de equivalência. É também usualmente possível estimar o erro de titulação com uma **titulação em branco**, na qual o mesmo procedimento é executado sem amostra. Por exemplo, uma solução que não contém ácido oxálico é titulada com MnO_4^- para ver quanto é necessário para formar uma cor púrpura observável. Esse volume de MnO_4^- é então subtraído do volume observado na titulação analítica.

A validade de um resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um dos reagentes usados. A concentração do titulante é conhecida se o titulante foi preparado pela dissolução de uma quantidade pesada de reagente puro em um volume conhecido de solução. Nesse caso, chamamos o reagente de **padrão primário**, porque ele é puro o suficiente para ser pesado e usado diretamente. Um padrão primário deverá ser 99,9% puro, ou mais. Não deverá se decompor sob estocagem normal, e deverá ser estável quando secado por aquecimento ou vácuo, porque a secagem é necessária para remover traços de água adsorvida da atmosfera. Padrões primários para vários elementos são dados na Tabela 28-8. O Boxe 3-1 descreve a Standard Reference Materials (Referência Padrão de Materiais) que está disponível no U.S. National Institute of Standards and Technology, permitindo que os laboratórios testem a exatidão de seus procedimentos.

Em muitos casos, o titulante não é disponível como um padrão primário. Em seu lugar, usa-se uma solução contendo aproximadamente a concentração desejada para titular um determinado peso de padrão primário. Por esse procedimento, chamado **padronização**, determinamos a concentração do titulante para a análise. Dizemos então que o titulante é uma **solução padrão**. Em todos os casos, a validade do resultado analítico depende em última análise do conhecimento da composição de algum padrão primário.

Em **titulações diretas**, o titulante é adicionado ao titulado até que a reação esteja completa. Por vezes é mais conveniente realizar uma **titulação de retorno**, na qual um *excesso* conhecido de um reagente padrão é adicionado à amostra. Então um segundo reagente padrão é usado para titular o excesso do primeiro reagente. Titulações de retorno são usadas quando o ponto final da titulação de retorno é mais claro do que o ponto final da titulação direta, ou quando um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação completa com a amostra. Para apreciar a diferença entre as titulações direta e indireta, considere primeiro a adição de permanganato padrão a uma amostra de ácido oxálico na Reação 7-1; esta reação é uma titulação direta. Para uma titulação indireta, um *excesso* conhecido de permanganato será adicionado para consumir o ácido oxálico. Então o excesso de permanganato poderá ser titulado com solução padrão de Fe^{2+} para medir quanto de permanganato sobrou após a reação com o ácido oxálico.

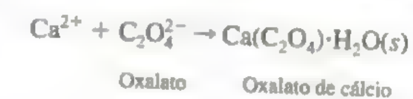
7-2 Cálculos Volumétricos

Nesta seção, estudaremos exemplos que ilustram cálculos estequiométricos em análises volumétricas. A etapa-chave é *relacionar o número de moles do titulante ao número de moles do titulado*. Também introduzimos a titulação de Kjeldahl como um procedimento volumétrico representativo e muito utilizado.

EXEMPLO Padronização do Titulante Seguida da Análise de uma Amostra Desconhecida

O conteúdo de cálcio de uma urina pode ser determinado pelo seguinte procedimento:

Etapa 1. O Ca^{2+} é precipitado como oxalato de cálcio em uma solução básica:



$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ca(C_2O_4)\cdot H_2O(s)$$

Etapa 2. Em seguida o precipitado é lavado com água gelada para remover oxalato livre, o sólido é dissolvido em ácido, o qual libera Ca^{2+} e $H_2C_2O_4$ em solução.

Etapa 3. O ácido oxálico dissolvido é aquecido a 60°C e titulado com permanganato de potássio padronizado até que seja observada a cor púrpura indicativa do ponto final da Reação 7-1.

Padronização Suponha que 0,3562 g de $Na_2C_2O_4$ seja dissolvido em um balão volumétrico de 250,0 mL. Se 10,00 mL dessa solução requerem 48,36 mL de solução de $KMnO_4$ para ser titulado, encontre a molaridade da solução de permanganato.

SOLUÇÃO A concentração da solução de permanganato é

$$\frac{(0{,}356\,2\text{ g }Na_2C_2O_4)\,/\,(134{,}00\text{ g }Na_2C_2O_4/\text{mol})}{0{,}250\,0\text{ L}} = 0{,}010\,63_3\text{ M}$$

O número de moles de $C_2O_4^{2-}$ em 10,00 mL é $(0{,}01063_3\text{ mol/L})(0{,}01000\text{ L}) = 1{,}063_3 \times 10^{-4}\text{ mol} = 0{,}1063_3\text{ mmol}$. A Reação 7-1 requer 2 moles de permanganato para reagir com 5 moles de oxalato, então o número de moles de MnO_4^- consumido será

$$\text{moles de }MnO_4^- = \left(\frac{2\text{ moles de }MnO_4^-}{5\text{ moles de }C_2O_4^{2-}}\right)(\text{moles de }C_2O_4^{2-})$$
$$= 0{,}042\,53_1\text{ mmol}$$

A concentração de MnO_4^- no titulante é, portanto,

$$\text{molaridade de }MnO_4^- = \frac{0{,}042\,53_1\text{ mmol}}{48{,}36\text{ mL}} = 8{,}794_7 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Análise de uma Amostra Desconhecida O cálcio em 5,00 mL de uma amostra de urina foi precipitado, redissolvido, e precisou de 16,17 mL da solução-padrão de MnO_4^-. Encontre a concentração de Ca^{2+} na urina.

SOLUÇÃO Em 16,17 mL de MnO_4^- há $(0{,}01617\text{ L})(8{,}794_7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}) = 1{,}422_1 \times 10^{-5}$ mol de MnO_4^-. Essa quantidade irá reagir com

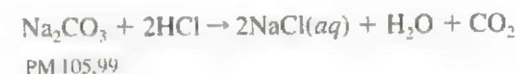
$$\text{moles de }C_2O_4^{2-} = \left(\frac{5\text{ moles de }C_2O_4^{2-}}{2\text{ moles de }MnO_4^-}\right)\text{moles de }MnO_4^- = 0{,}035\,55_3\text{ mmol}$$

Uma vez que há um íon oxalato para cada íon cálcio no $Ca(C_2O_4)\cdot H_2O$, deverá haver $0{,}03555_3$ mmol de Ca^{2+} em 5,00 mL de urina:

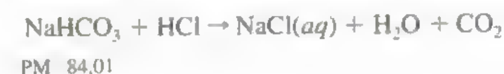
$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}035\,55_3\text{ mmol}}{5{,}00\text{ mL}} = 0{,}007\,11_1\text{ M}$$

EXEMPLO Titulação de uma Mistura

Uma mistura sólida que pesa 1,372g e contém apenas carbonato de sódio e bicarbonato de sódio requer 29,11 mL de uma solução de HCl 0,7344 M para titulação completa:



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2O + CO_2$$
PM 105,99



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl(aq) + H_2O + CO_2$$
PM 84,01

Encontre a massa de cada componente na mistura.

SOLUÇÃO Vamos designar a massa de Na_2CO_3 por x e a massa de $NaHCO_3$ por $1{,}372 - x$. O número de moles de cada componente deve ser

$$\text{moles de }Na_2CO_3 = \frac{x\text{ g}}{105{,}99\text{ g/mol}} \qquad \text{moles de }NaHCO_3 = \frac{(1{,}372 - x)\text{ g}}{84{,}01\text{ g/mol}}$$

Sabemos que o número total de moles de HCl usado foi $(0{,}02911\text{ L})(0{,}7344\text{ M}) = 0{,}02138$ mol. Da estequiometria das duas reações, podemos dizer que

$$2(\text{mol }Na_2CO_3) + \text{moles de }NaHCO_3 = 0{,}021\,38$$

$$2\left(\frac{x}{105{,}99}\right) + \frac{1{,}372 - x}{84{,}01} = 0{,}021\,38 \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}724\text{ g}$$

A mistura contém 0,724 g de Na_2CO_3 e 1,372 − 0,724 = 0,648 g de $NaHCO_3$.

Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl

Desenvolvida em 1883, a **análise de nitrogênio de Kjeldahl** continua sendo um dos métodos mais exatos e amplamente utilizados para a determinação de nitrogênio em substâncias como proteína, leite, cereais e farinhas. O sólido é primeiramente *digerido* (decomposto e dissolvido) em ácido sulfúrico em ebulição, o qual converte nitrogênio em íon amônio, NH_4^+, e oxida outros elementos presentes:



$$\text{Digestão de Kjeldahl:} \quad \text{C, H, N orgânicos} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{ebulição}} NH_4^+ + CO_2 + H_2O \qquad (7\text{-}2)$$

Compostos de mercúrio, cobre e selênio catalisam o processo de digestão. Para acelerar a velocidade da reação, o ponto de ebulição (338°) do ácido sulfúrico concentrado ($98\%_{pp}$) é elevado pela adição de K_2SO_4. A digestão é feita em um balão de colo longo, o *balão de Kjeldahl* (Fig. 7-2), que evita a perda de amostra por respingo. Uma alternativa moderna ao balão de Kjeldahl é o uso de H_2SO_4 e H_2O_2 em uma bomba de microondas (um vaso pressurizado), semelhante à mostrada na Fig. 28-6.

Completada a digestão, a solução contendo NH_4^+ torna-se básica e o NH_3 liberado é destilado (com um grande excesso de vapor) para um recipiente com uma quantidade conhecida de HCl (Fig. 7-3). O excesso de HCl que não reagiu é titulado com NaOH padrão para determinar o quanto de HCl foi consumido pelo NH_3.



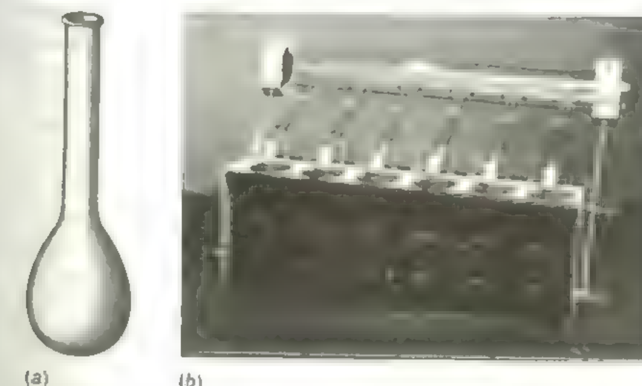
$$\text{Neutralização do }NH_4^+\text{:} \quad NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O \qquad (7\text{-}3)$$



$$\text{Destilação do }NH_3\text{ para uma solução padrão de HCl:} \quad NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \qquad (7\text{-}4)$$



$$\text{Titulação do HCl que não reagiu com NaOH:} \quad H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (7\text{-}5)$$



(a) (b)

Fig. 7-2 (*a*) Frasco de digestão de Kjeldahl de colo longo para minimizar as perdas por respingos. (*b*) Digestor de seis lugares para múltiplas amostras provido de exaustão para vapores. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]



Fig. 7-3 Destilação de Kjeldahl empregando aquecimento elétrico de imersão no frasco à esquerda para terminar a destilação em 5 min. O bécher à direita coleta o NH_3 liberado em solução-padrão de HCl. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] Um aparelho mais simples é mostrado no Experimento 29-10.

EXEMPLO Análise de Kjeldahl

Uma proteína típica contém 16,2%$_{pp}$ de nitrogênio. Uma alíquota de 0,500 mL de uma solução de proteína foi dige-rida, e o NH_3 liberado foi destilado para um frasco contendo 10,00 mL de uma solução de HCl 0,02140 M. O HCl em excesso requereu 3,26 mL de uma solução de NaOH 0,0198 M para a sua titulação completa. Encontre a concen-tração de proteína (mg de proteína/mL) na amostra original.

SOLUÇÃO A quantidade inicial de HCl no frasco coletor foi de (10,00 mL)·(0,02140 mmol/mL) = 0,2140 mmol. O NaOH necessário para a titulação do HCl em excesso na Reação 7-5 foi de (3,26 mL)(0,0198 mmol/mL) = 0,0645 mmol. A diferença, 0,2140 − 0,0645 = 0,1495 mmol, será igual à quantidade de NH_3 produzida na Reação 7-3 e destilada para o HCl.

Como 1 mol de nitrogênio na proteína fornece 1 mol de NH_3, haverá 0,1495 mmol de nitrogênio na proteína, correspondendo a

$$(0{,}149\,5\ \text{mmol})\left(14{,}006\,74\ \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}}\right) = 2{,}093\ \text{mg N}$$

Se a proteína contém 16,2%$_{pp}$ de N, haverá

$$\frac{2{,}093\ \text{mg N}}{0{,}162\ \text{mg N/mg de proteína}} = 12{,}9\ \text{mg de proteína} \Rightarrow \frac{12{,}9\ \text{mg de proteína}}{0{,}500\ \text{mL}} = 25{,}8\ \frac{\text{mg de proteína}}{\text{mL}}$$

7-3 Titulações Espectrofotométricas

O curso de uma titulação pode ser seguido por algum meio conveniente que nos permita determinar quando o ponto de equivalência foi atingido. No Cap. 5 usamos a absorção da luz para construir uma curva de calibração para uma análise química. Agora usaremos a absorção da luz de uma maneira similar para monitorar o andamento de uma titulação.*

Uma solução de proteína de transporte de ferro, transferrina (Fig. 7-4), pode ser titulada com ferro para medir a quantidade de transferrina. A transferrina sem ferro, chamada apotransferrina, é incolor. Cada molécula de proteína com peso molecular de 81.000 liga-se a dois íons Fe^{3+}. Quando o ferro se liga à proteína, desenvolve uma cor ver-melha com absorvância máxima em um comprimento de onda de 465 nm. A absorvância é proporcional à concen-tração de ferro ligado à proteína. Portanto, a absorvância pode ser usada para seguir o curso da titulação de uma quantidade desconhecida de apotransferrina com uma solução-padrão de Fe^{3+}.

$$\underset{\text{(incolor)}}{\text{apotransferrina}} + 2Fe^{3+} \rightarrow \underset{\text{(vermelho)}}{\mathbf{(Fe^{3+})_2\ transferrina}} \qquad (7\text{-}6)$$

A Fig. 7-5 mostra a titulação de 2,000 mL de uma solução de apotransferrina com solução de nitrilotriacetato férrico** a $1{,}79 \times 10^{-3}$ M. Quando o ferro é adicionado à proteína, a cor vermelha se desenvolve e a absorvância aumenta. Quando a proteína está saturada com ferro, não se forma mais cor, e a curva muda de nível. A extrapolação da interseção das duas porções retas da curva de titulação a 203 μL na Fig. 7-5 é tomada como ponto final. A absorvância continua aumentando lentamente após o ponto de equivalência porque o complexo nitrilotriacetato férrico possui alguma absorvância a 465 nm.

Para construir o gráfico na Fig. 7-5, o efeito da diluição deve ser considerado, porque o volume é diferente a cada ponto. Cada ponto marcado no gráfico representa a absorvância que deve ser observada *se a solução não for diluída de seu volume original de 2,000 mL.*

$$\text{absorvância corrigida} = \left(\frac{\text{volume total}}{\text{volume inicial}}\right)(\text{absorvância observada}) \qquad (7\text{-}7)$$

* A absorção da luz é discutida nas Seções 19-1 e 19-2.

** Nitrilotriacetato férrico é solúvel em pH neutro. Na ausência do nitrilotriacetato, o Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ em solução neutra. O nitrilotriacetato liga-se ao Fe^{3+} através dos quatro átomos mostrados em negrito:

Ânion nitrilotriacetato

Fig. 7-4 Cada dois centros de ligação de ferro da transferrina estão localizados na base da fenda na proteína, mostrada esquematicamente neste diagrama. O íon Fe^{3+} liga-se a um átomo de nitrogênio do aminoácido histidina e três átomos de oxigênio de tirosina e do ácido aspártico. O quinto e sexto centros ligantes do metal são ocupados pelos átomos de oxigênio de um ânion carbonato (CO_3^{2-}), o qual está ancorado no lugar pela interação eletrostática com a carga positiva do aminoácido arginina e pela ligação de hidrogênio com parte da hélice da proteína. Quando a transferrina é ocupada por uma célula, ela é levada a um compartimento cujo pH é menor do que 5,5. O H^+ então reage com o ligante carbonato para produzir HCO_3^- e H_2CO_3, liberando desse modo o Fe^{3+} da proteína. [Adaptado de E. N. Baker, B. F. Anderson, H. M. Baker, M. Haridas, G. E. Norris, S. V. Rumball and C. A. Smith, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1067.]

Fig. 7-5 Titulação espectrofotométrica da transferrina com nitrilotriacetato férrico. A absorvância é corrigida como se não tivesse havido diluição. A absorvância inicial da solução, antes de se adicionar o ferro, deve-se a uma impureza colorida.

EXEMPLO A Correção da Absorvância para o Efeito da Diluição

A absorvância medida após a adição de 125 μL (= 0,125 mL) de nitrilotriacetato férrico a 2,000 mL de apotransferrina foi de 0,260. Calcule a absorvância correta que deverá ser marcada na Fig. 7-5.

SOLUÇÃO O volume total foi de 2,000 + 0,125 = 2,125 mL. Se o volume fosse de 2,000 mL, a absorvância seria maior do que 0,260 por um fator de 2,125/2,000.

$$\text{absorvância corrigida} = \left(\frac{2{,}125\ \text{mL}}{2{,}000\ \text{mL}}\right)(0{,}260) = 0{,}276$$

A absorvância marcada na Fig. 7-5 é 0,276.

7-4 A Curva de Titulação por Precipitação

Concentraremos agora nossa atenção nos detalhes das titulações de precipitação como uma ilustração dos princípios que formam a base de todas as espécies de titulações. Primeiramente, estudaremos como as concentrações do titula-do e do titulante variam durante a titulação para então obtermos equações que possam ser usadas para prever os gráficos das curvas de titulação. Existem pelo menos dois bons motivos para se calcularem curvas de titulações. Um é entender a química que ocorre durante a titulação. O segundo motivo é entender quanto de controle experimental pode ser exercido para influir na qualidade de uma titulação analítica. Por exemplo, certas titulações conduzidas em pH errado podem gerar ponto final imperceptível. Em titulações de precipitação, as concentrações do titulado e titulante e o tamanho do K_{ps} influenciam na nitidez do ponto final. Para titulações ácido-base (Cap. 12) e titulações de oxirredução (Cap. 16), precisamos calcular a curva de titulação teórica a fim de escolher um indicador apropriado.

A *curva de titulação* é um gráfico que mostra como a concentração de um dos reagentes varia quando o titulante é adicionado. Como a concentração varia em muitas ordens de magnitude, é mais útil marcar a função p:*

$$\textit{função p:}\quad pX = -\log_{10}[X] \qquad (7\text{-}8)$$

onde [X] é a concentração de X.

*No Cap. 8 definiremos a função p corretamente em termos das atividades em vez de concentrações. Por ora, usaremos pX = −log[X].

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de I^- a 0,1000 M com uma solução de Ag^+ a 0,05000 M,



$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI(s) \qquad (7\text{-}9)$$

e suponha que estamos monitorizando a concentração de Ag^+ com um eletrodo. A Reação 7-9 é o inverso da dissolução do $AgI(s)$, cujo produto de solubilidade é bem pequeno:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 8{,}3 \times 10^{-17} \qquad (7\text{-}10)$$

Como a constante de equilíbrio para a Reação 7-9 da titulação é grande ($K = 1/K_{ps} = 1{,}2 \times 10^{16}$), o equilíbrio está mais deslocado para a direita. É razoável dizer que cada alíquota de Ag^+ reage completamente com I^-, restando apenas uma pequeníssima quantidade de Ag^+ em solução. No ponto de equivalência, haverá um súbito aumento na concentração de Ag^+ porque todo o I^- terá sido consumido e estaremos então adicionando Ag^+ diretamente à solução.

Qual o volume de solução titulante de Ag^+ necessário para atingir o ponto de equivalência? Para calcular esse volume, a que designaremos V_e, observe primeiro que 1 mol de Ag^+ reage com 1 mol de I^-.

$$\underbrace{(0{,}025\,00\ \text{L})(0{,}100\,0\ \text{mol I}^-/\text{L})}_{\text{moles de I}^-} = \underbrace{(V_e)(0{,}050\,00\ \text{mol Ag}^+/\text{L})}_{\text{moles de Ag}^+}$$

$$\Rightarrow V_e = 0{,}050\,00\ \text{L} = 50{,}00\ \text{mL}$$

Uma maneira fácil de encontrar o V_e nesse exemplo em particular é observar que a concentração de Ag^+ é a metade da concentração de I^-. Conseqüentemente, o volume de Ag^+ requerido será duas vezes o volume de I^- a ser titulado, em outras palavras, 25,00 mL de I^- requererão 50,00 mL de Ag^+.

A curva de titulação tem três regiões distintas, dependendo da nossa posição antes, no ou depois do ponto de equivalência. Vamos considerar cada região separadamente.

Antes do Ponto de Equivalência

Considere o ponto em que o volume de Ag^+ adicionado seja de 10,00 mL. Como o número de moles de I^- é maior do que o de Ag^+ nesse ponto, praticamente todo o Ag^+ é "usado" para produzir $AgI(s)$. Precisamos encontrar a pequena concentração de Ag^+ remanescente em solução após a reação com o I^-. Uma maneira de fazê-lo é imaginar que a Reação 7-9 ocorreu completamente e que algum AgI redissolve (Reação 7-10). A solubilidade do Ag^+ poderá ser determinada pela concentração de I^- livre remanescente na solução:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} \qquad (7\text{-}11)$$

O I^- livre é em grande parte devido ao I^- que não foi precipitado pelos 10,00 mL de Ag^+. Em comparação, o I^- devido à dissolução de $AgI(s)$ é desprezível.

Vamos encontrar, portanto, a concentração de I^- que não precipitou. O número de moles de I^- remanescente em solução será

$$\text{moles de I}^- = \text{moles originais de I}^- - \text{moles adicionados de Ag}^+$$
$$= (0{,}025\,00\ \text{L})(0{,}100\ \text{mol/L}) - (0{,}010\,00\ \text{L})(0{,}050\,00\ \text{mol/L})$$
$$= 0{,}002\,000\ \text{mol I}^-$$

Como o volume é 0,03500 L (25,00 mL + 10,00 mL), a concentração é

$$[I^-] = \frac{0{,}002\,000\ \text{mol I}^-}{0{,}035\,00\ \text{L}} = 0{,}057\,14\ \text{M} \qquad (7\text{-}12)$$

A concentração de Ag^+ em equilíbrio com tal excesso de I^- é

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{0{,}057\,14} = 1{,}4_5 \times 10^{-15}\ \text{M} \qquad (7\text{-}13)$$

Finalmente, a função p que procuramos é

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 14{,}84 \qquad (7\text{-}14)$$

Existem dois algarismos significativos na concentração de Ag^+ porque há dois algarismos significativos no K_{ps}. Os dois algarismos significativos na $[Ag^+]$ traduzem-se em dois algarismos na *mantissa* da função p, a qual é corretamente escrita como 14,84.

O cálculo etapa por etapa mostrado anteriormente é um caminho tedioso para se encontrar a concentração de I^-. Aqui está um procedimento eficiente cujo aprendizado vale mais a pena. Tenha em mente que $V_e = 50{,}00$ mL. Quando 10,00 mL de Ag^+ foram adicionados, ocorreu um quinto da reação completa porque 10,00 mL dos 50,00 mL de Ag^+

necessários para a reação completa foram adicionados. Então, sobram quatro quintos do I^- sem reagir. Se não houver diluição, a concentração de I^- pode ser quatro quintos do seu valor original. Porém, o volume original de 25,00 mL foi aumentado para 35,00 mL. Se nenhum I^- for consumido, a concentração deverá ser o valor original de $[I^-]$ vezes (25,00/35,00). Contabilizando tanto para a reação quanto para a diluição, podemos escrever

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{4{,}000}{5{,}000}\right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0{,}100\,0\ \text{M})}_{\text{Concentração original}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{35{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0{,}057\,14\ \text{M}$$

(25,00: Volume original de I^-; 35,00: Volume total de solução)

Este é o mesmo resultado encontrado na Eq. 7-12.

EXEMPLO O Uso de Cálculos Mais Eficientes

Vamos calcular pAg^+ quando V_{Ag^+} (o volume adicionado da bureta) é de 49,00 mL.

SOLUÇÃO Como $V_e = 50{,}00$ mL, a fração de I^- que reagiu é 49,00/50,00, e a fração remanescente é 1,00/50,00. O volume total é 25,00 + 49,00 = 74,00 mL.

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{1{,}00}{50{,}00}\right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0{,}100\,0\ \text{M})}_{\text{Concentração original}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{74{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 6{,}76 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = 1{,}2_3 \times 10^{-13}\ \text{M}$$

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 12{,}91$$

A concentração de Ag^+ é desprezível em comparação com a concentração de I^- que não reagiu, mesmo que a reação esteja 98% completa.

No Ponto de Equivalência

Agora adicionamos Ag^+ exatamente suficiente para reagir com todo o I^-. Podemos imaginar que todo o AgI precipita e um pouco redissolve, fornecendo concentrações iguais de Ag^+ e I^-. O valor de pAg^+ é encontrado colocando-se $[Ag^+] = [I^-] = x$ no produto de solubilidade:

$$[Ag^+][I^-] = K_{ps}$$
$$(x)(x) = 8{,}3 \times 10^{-17} \Rightarrow x = 9{,}1 \times 10^{-9}$$
$$pAg^+ = -\log x = 8{,}04$$

Esse valor de pAg^+ é independente das concentrações ou volumes originais.

Depois do Ponto de Equivalência

Agora a concentração de Ag^+ é determinada quase completamente pela quantidade de Ag^+ adicionada *depois* do ponto de equivalência. Praticamente todo o Ag^+ adicionado *antes* do ponto de equivalência precipitou como AgI. Suponha que $V_{Ag^+} = 52{,}00$ mL. O volume que passa do ponto de equivalência é 2,00 mL. O cálculo se processa como se segue:

$$\text{moles de Ag}^+ = (0{,}002\,00\ \text{L})(0{,}050\,00\ \text{mol Ag}^+/\text{L}) = 0{,}000\,100\ \text{mol}$$
$$[Ag^+] = (0{,}000\,100\ \text{mol})/(0{,}077\,00\ \text{L}) = 1{,}30 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

(Volume total = 77,00 mL)

$$pAg^+ = 2{,}89$$

Podemos justificar três algarismos significativos para a mantissa pAg^+, porque há agora três algarismos significativos no valor de $[Ag^+]$. Porém, para ser coerente com nossos resultados anteriores, conservaremos apenas dois algarismos. Para manter a coerência, expressaremos generalizadamente as funções p neste texto com duas casas decimais.

Alguns cálculos aproximados podem economizar trabalho. A concentração de Ag^+ na bureta é 0,05000 M, e 2,00 mL dessa solução foram diluídos a (25,00 + 52,00) = 77,00 mL. Conseqüentemente, $[Ag^+]$ é

$$[Ag^+] = \underbrace{(0{,}050\,00\ M)}_{\text{Concentração original de } Ag^+} \underbrace{\left(\frac{2{,}00}{77{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 1{,}30 \times 10^{-3}\ M$$

(2,00: Volume do excesso de Ag^+; 77,00: Volume total da solução)

A Forma da Curva de Titulação

As curvas de titulação na Fig. 7-6 ilustram o efeito das concentrações dos reagentes na titulação. O ponto de equivalência é o ponto abrupto da curva. É o ponto de inclinação máxima (inclinação negativa, nesse caso) e é, por essa razão, o ponto de inflexão (no qual a segunda derivada é zero):

Maior inclinação: $\frac{dy}{dx}$ atinge seu maior valor

Ponto de inflexão: $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$

Em titulações que envolvem estequiometria de reagentes de 1:1, o ponto de equivalência é o ponto abrupto da curva de titulação. Isso é verdade para titulações ácido-base, complexométricas e redox. Para outras estequiometrias diferentes de 1:1, como $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$, a curva não é simétrica próximo ao ponto de equivalência. O ponto de equivalência não é no centro da região abrupta da curva, e ele não é um ponto de inflexão. Na prática, as condições são escolhidas de modo que as curvas de titulação sejam abruptas o suficiente para que o ponto abrupto seja uma boa estimativa do ponto de equivalência, independentemente da estequiometria.

A Fig. 7-7 ilustra como o K_{ps} afeta a titulação dos íons haletos. O de menor produto de solubilidade, AgI, fornece a mudança mais acentuada no ponto de equivalência. Porém, mesmo para o AgCl, a curva é abrupta o suficiente para se localizar o ponto de equivalência com pequena incerteza. Quanto maior for a constante de equilíbrio para qualquer reação de titulação, mais pronunciada será a mudança na concentração próximo ao ponto de equivalência

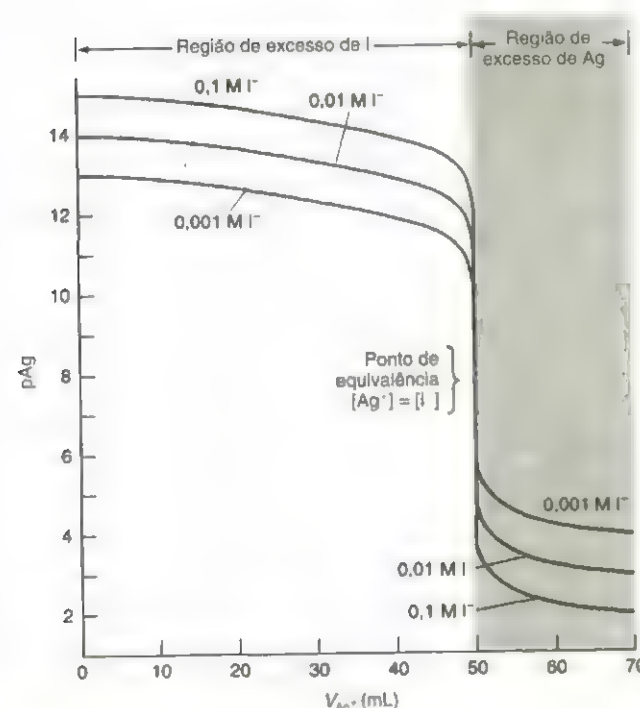


Fig. 7-6 Curvas de titulação mostrando o efeito da diluição dos reagentes. *Curva exterior*: 25,00 mL de solução de I^- 0,1000 M titulada com solução 0,05000 M de Ag^+. *Curva do meio*: 25,00 mL de solução de I^- 0,01000 M titulada com solução 0,005000 M de Ag^+. *Curva interna*: 25,00 mL de solução de I^- 0,001000 M titulada com solução 0,0005000 M de Ag^+.

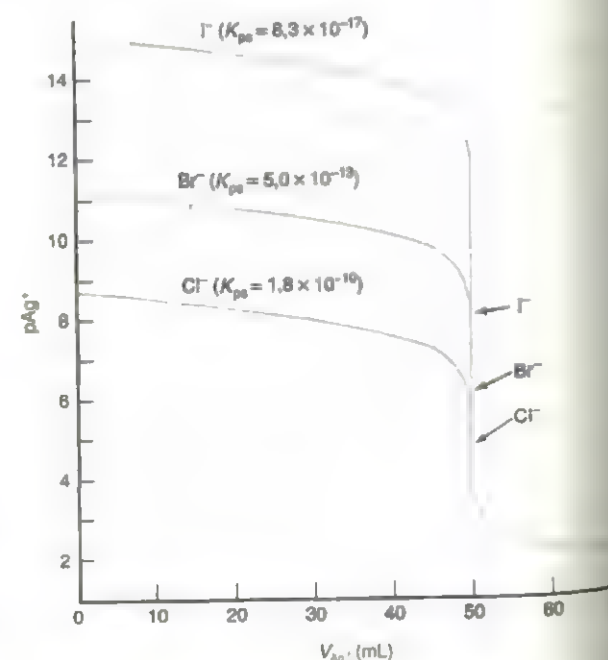
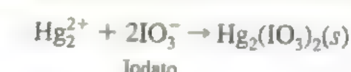


Fig. 7-7 Curvas de titulação mostrando o efeito do K_{ps}. Cada curva é calculada para 25,00 mL de uma solução de haleto 0,1000 M titulado com solução 0,05000 M de Ag^+. Os pontos de equivalência estão marcados por setas.

EXEMPLO Calculando as Concentrações Durante uma Titulação de Precipitação

Uma solução contendo 25,00 mL de $Hg_2(NO_3)_2$ a 0,04132 M foi titulada com uma solução de KIO_3 a 0,05789 M.



$$Hg_2^{2+} + \underset{\text{Iodato}}{2IO_3^-} \rightarrow Hg_2(IO_3)_2(s)$$

O produto de solubilidade para o $Hg_2(IO_3)_2$ é $1{,}3 \times 10^{-18}$. Calcule a concentração de íons Hg_2^{2+} na solução: (**a**) após a adição de 34,00 mL de KIO_3; (**b**) após a adição de 36,00 mL de KIO_3; e (**c**) no ponto de equivalência.

SOLUÇÃO O volume de iodato necessário para atingir o ponto de equivalência é encontrado como se segue:

$$\text{moles de } IO_3^- = \left(\frac{2\ \text{mol } IO_3^-}{1\ \text{mol } Hg_2^{2+}}\right)(\text{moles de } Hg_2^{2+})$$

$$\underbrace{(V_e)(0{,}057\,89\ M)}_{\text{Moles de } IO_3^-} = \underbrace{2(25{,}00\ mL)(0{,}041\,32\ M)}_{\text{Moles de } Hg_2^{2+}} \Rightarrow V_e = 35{,}69\ mL$$

(**a**) Quando $V = 34{,}00$ mL, a precipitação de Hg_2^{2+} ainda não está completa.

$$[Hg_2^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{35{,}69 - 34{,}00}{35{,}69}\right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0{,}041\,32\ M)}_{\text{Concentração original de } Hg_2^{2+}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{25{,}00 + 34{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 8{,}29 \times 10^{-4}\ M$$

(25,00: Volume original de Hg_2^{2+}; 25,00 + 34,00: Volume total da solução)

(**b**) Quando $V = 36{,}00$ mL, a precipitação é completa. Passamos $(36{,}00 - 35{,}69) = 0{,}31$ mL *além* do ponto de equivalência. A concentração do excesso de IO_3^- é

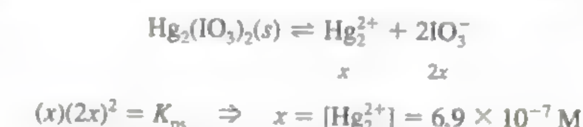
$$[IO_3^-] = \underbrace{(0{,}057\,89\ M)}_{\text{Concentração original de } IO_3^-} \underbrace{\left(\frac{0{,}31}{25{,}00 + 36{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 2{,}9 \times 10^{-4}\ M$$

(0,31: Volume de excesso de IO_3^-; 25,00 + 36,00: Volume total da solução)

A concentração de Hg_2^{2+} no equilíbrio com o $Hg_2(IO_3)_2$ sólido mais esse excesso de IO_3^- é

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1{,}3 \times 10^{-18}}{(2{,}9 \times 10^{-4})^2} = 1{,}5 \times 10^{-11}\ M$$

(**c**) No ponto de equivalência, temos IO_3^- suficiente para reagir com todo o Hg_2^{2+}.



$$\underset{}{Hg_2(IO_3)_2(s)} \rightleftharpoons \underset{x}{Hg_2^{2+}} + \underset{2x}{2IO_3^-}$$

$$(x)(2x)^2 = K_{ps} \quad \Rightarrow \quad x = [Hg_2^{2+}] = 6{,}9 \times 10^{-7}\ M$$

7-5 Titulação de uma Mistura

Se uma mistura de dois íons é titulada, o precipitado menos solúvel será formado primeiro. Se os dois produtos de solubilidade são suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará quase completa antes de a segunda precipitação começar.

Considere a titulação com $AgNO_3$ de uma solução contendo KI e KCl. Como $K_{ps}(AgI) << K_{ps}(AgCl)$, a primeira quantidade de Ag^+ adicionada precipitará AgI. Nova adição de Ag^+ continua a precipitar I^- sem efeito no Cl^-. Quando a precipitação do I^- está quase completa, a concentração de Ag^+ aumenta abruptamente. Então, quando a concentração de Ag^+ é alta o suficiente, o AgCl começa a precipitar e o nível de $[Ag^+]$ diminui novamente. Por fim, quando o Cl^- é consumido, ocorre nova mudança abrupta em $[Ag^+]$. Qualitativamente, esperamos ver duas quebras na curva de titulação. A primeira corresponde ao ponto de equivalência de AgI, e a segunda, ao ponto de equivalência de AgCl.

A Fig. 7-8 mostra uma curva experimental para essa titulação. A aparelhagem usada para medir a curva é mostrada na Fig. 7-9, e a teoria de como esse sistema mede a concentração de Ag^+ é discutida no Cap. 15.

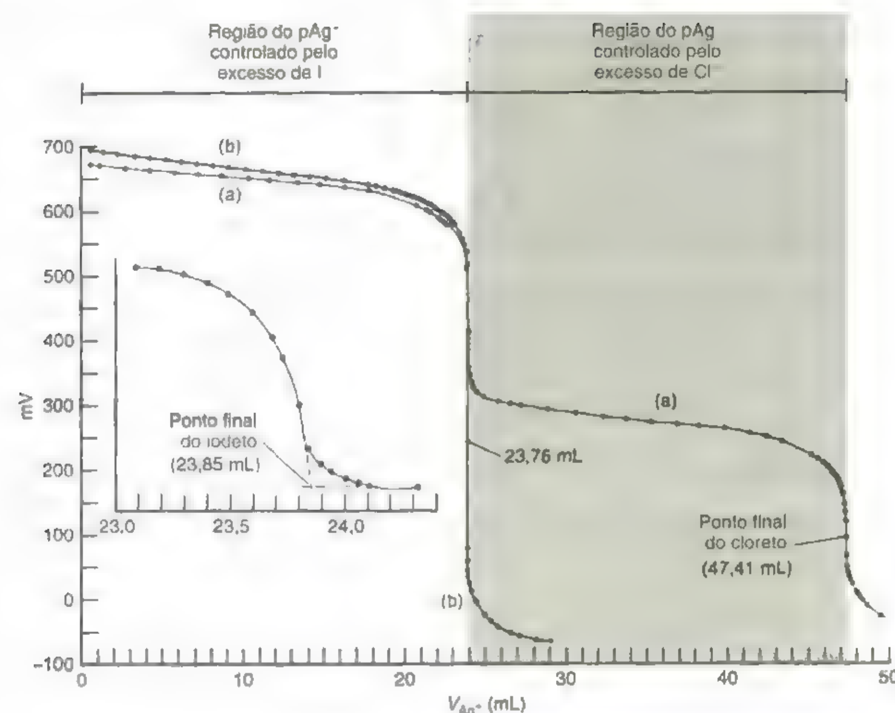


Fig. 7-8 Curvas de titulação experimental. (*a*) Curva de titulação para 40,00 mL de uma solução de KI 0,0502 M com KCl 0,0500 M titulada com solução de $AgNO_3$ 0,0845 M. A inserção é uma vista expandida da região próxima ao primeiro ponto de equivalência. (*b*) Curva de titulação para 20,00 mL de uma solução de I^- 0,1004 M titulada com uma solução de Ag^+ 0,0845 M.

O ponto final do I^- é dado pela interseção da região abrupta e a próxima curva horizontal mostrada na inserção da Fig. 7-8. A precipitação do I^- não está de todo completa quando o Cl^- começa a precipitar. (Sabemos que a precipitação do I^- não está completa por meio de cálculos. É para isso que esses cálculos desagradáveis servem!) Conseqüentemente o final da porção abrupta (a interseção) é uma aproximação melhor do ponto de equivalência do que o meio da seção abrupta. O ponto final do Cl^- é dado como o ponto médio da segunda região abrupta, em 47,41 mL. O número de moles de Cl^- na amostra corresponde ao número de moles de Ag^+ adicionados entre o primeiro e o segundo ponto final; isto é, ele requer 23,85 mL de Ag^+ para precipitar o I^-, e (47,41 − 23,85) = 23,56 mL de Ag^+ para precipitar o Cl^-.

Comparando-se as curvas de titulação da mistura I^-/Cl^- e I^- puro na Fig. 7-8, observa-se que o ponto final do I é 0,38% maior do que na titulação da mistura I^-/Cl^-. Esperamos o primeiro ponto final em 23,76 mL, mas ele é observado em 23,85 mL. Dois fatores contribuem para esse valor alto. Um é o erro experimental aleatório, o qual provavelmente pode ser ou positivo ou negativo. No entanto, o ponto final de algumas titulações, especialmente da titulação de mistura de Br^-/Cl^-, é conhecido como estando sistematicamente entre 0-3% maior, dependendo das

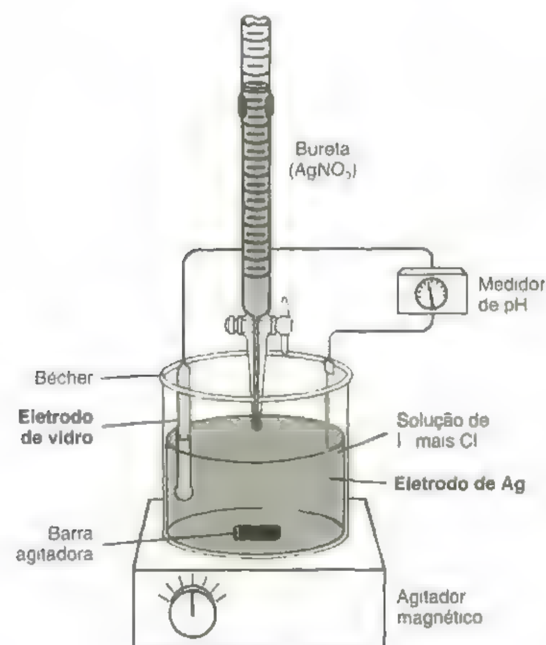


Fig. 7-9 Aparelhagem para medir as curvas de titulação na Fig. 7-8. O eletrodo de prata responde a mudanças na concentração de Ag^+ e o eletrodo de vidro provê ao experimento um potencial constante de referência. A tensão medida varia em aproximadamente 59 mV para cada fator de 10 de variação na $[Ag^+]$. Todas as soluções, incluindo o $AgNO_3$, são mantidas em pH 2,0 pelo uso de tampão sulfato 0,0 M preparado a partir de H_2SO_4 e KOH.

condições. Esse erro é atribuído à *co-precipitação* de AgCl com AgBr. **Co-precipitação** significa que, embora não se exceda o produto de solubilidade de AgCl, uma pequena quantidade de Cl^- prende-se ao AgBr como parte do precipitado e leva consigo quantidade correspondente de Ag^+. Uma alta concentração de ânion nitrato reduz a extensão da co-precipitação (talvez porque o NO_3^- compete com o Cl^- por sítios de ligação).

O segundo ponto final na Fig. 7-8 corresponde à precipitação total de ambos os haletos. Ele é observado no valor de V_{Ag^+} esperado. A concentração de Cl^-, encontrada a partir da *diferença* entre os dois pontos finais, será ligeiramente baixa na Fig. 7-8, porque o primeiro ponto final é ligeiramente alto.

7-6 Calculando Curvas de Titulação com uma Planilha Eletrônica

Até agora você entendeu a química que ocorre em diferentes estágios de uma titulação, e aprendeu como calcular manualmente a forma da curva de titulação. No entanto, planilhas eletrônicas são mais poderosas do que os cálculos manuais, e são menos propensas a erros. Se não houver disponibilidade de uma planilha eletrônica, você pode pular esta seção sem perda da continuidade.

Considere a adição de V_M litros do cátion M^+ (cuja concentração inicial é C_M^0) a V_X^0 litros de uma solução contendo o ânion X^- com a concentração C_X^0.



$$\underset{\substack{\text{Titulante}\\ C_M^0,\ V_M}}{M^+} + \underset{\substack{\text{Titulado}\\ C_X^0,\ V_X^0}}{X^-} \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} MX(s) \qquad (7\text{-}15)$$

Sabemos que o número de moles total adicionado de M ($= C_M^0 \cdot V_M$) deve ser igual ao número de moles de M^+ em solução ($= [M^+](V_M + V_X^0)$) mais o número de moles de precipitado $MX(s)$. (Essa igualdade é chamada de *balanço de massa*, ainda que na verdade seja um *balanço de mol*.) De uma maneira similar, podemos escrever o balanço de massa para X.

Balanço de massa para M:

$$\underbrace{C_M^0 \cdot V_M}_{\substack{\text{Total de moles}\\ \text{de M adicionado}}} = \underbrace{[M^+](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Moles de M}\\ \text{em solução}}} + \underbrace{\text{moles de } MX(s)}_{\substack{\text{Moles de M}\\ \text{no precipitado}}} \qquad (7\text{-}16)$$

Balanço de massa para X:

$$\underbrace{C_X^0 \cdot V_X^0}_{\substack{\text{Total de moles de}\\ \text{X adicionado}}} = \underbrace{[X^-](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Moles de X}\\ \text{em solução}}} + \underbrace{\text{moles de } MX(s)}_{\substack{\text{Moles de X}\\ \text{no precipitado}}} \qquad (7\text{-}17)$$

Eliminamos o número de moles de $MX(s)$ do problema igualando o número de moles de $MX(s)$ da Eq. 7-16 com o número de moles de $MX(s)$ da Eq. 7-17:

$$C_M^0 \cdot V_M - [M^+](V_M + V_X^0) = C_X^0 \cdot V_X^0 - [X^-](V_M + V_X^0)$$

o qual pode ser rearrumado para

$$\textit{Precipitação de } X^- \textit{ com } M^+\text{:} \qquad V_M = V_X^0\left(\frac{C_X^0 + [M^+] - [X^-]}{C_M^0 - [M^+] + [X^-]}\right) \qquad (7\text{-}18)$$

A Eq. 7-18 relaciona o volume adicionado de M^+ às concentrações de $[M^+]$ e $[X^-]$ e às constantes V_X^0, C_X^0 e C_M^0. Para usar a Eq. 7-18 na planilha eletrônica, *entramos com os valores de pM e calculamos os valores correspondentes de V_M*, como se mostra na Fig. 7-10 para a titulação do iodeto da Fig. 7-7. (Isso é o inverso da maneira como você normalmente calcula uma curva de titulação na qual V_M deve ser inserido e pM deverá ser o resultado.) A coluna C da Fig. 7-10 é calculada com a fórmula $[M^+] = 10^{-pM}$, e a coluna D é dada por $[X^-] = K_{ps}/[M^+]$. A coluna E é calculada a partir da Eq. 7-18. O primeiro valor usado de pM (15,08) foi selecionado por tentativa e erro para produzir um pequeno V_M (= volume de Ag^+). Você pode começar de onde quiser. Se o seu valor inicial de pM é anterior ao ponto inicial real, então o valor de V_M na coluna E será negativo. Na prática, se quiser fazer um gráfico exato da curva de titulação, você precisará de mais pontos do que mostramos.

7-7 Detecção do Ponto Final

A detecção do ponto final para titulações de precipitação normalmente é feita com eletrodos (como na Fig. 7-9), indicadores ou dispersão da luz. O final desta seção descreve a dispersão da luz, e o Cap. 15 discute os eletrodos em detalhes. Dedicamos a maior parte desta seção à discussão de dois métodos com indicadores aplicados à titulação de Cl^- com Ag^+. Titulações de Ag^+ são chamadas de **titulações argentimétricas**. Os dois métodos são

1. **Titulação de Volhard:** formação de um complexo solúvel colorido no ponto final.
2. **Titulação de Fajans:** adsorção de um indicador colorido ao precipitado no ponto final.

	A	B	C	D	E
1	Titulação do I⁻ com Ag				
2					
3	Kps (AgI) =	pAg	[Ag+]	[I-]	Vm
4	8,30E-17	15,08	8,32E-16	9,98E-02	0,035
5	Vo =	15	1,00E-15	8,30E-02	3,195
6	25	14	1,00E-14	8,30E-03	39,322
7	Co(I) =	12	1,00E-12	8,30E-05	49,876
8	0,1	10	1,00E-10	8,30E-07	49,999
9	Co(Ag) =	8	1,00E-08	8,30E-09	50,000
10	0,05	6	1,00E-06	8,30E-11	50,001
11		4	1,00E-04	8,30E-13	50,150
12		3	1,00E-03	8,30E-14	51,531
13		2	1,00E-02	8,30E-15	68,750
14	C4 = 10^-B4				
15	D4 = $A$4/C4				
16	E4 = $A$6*($A$8+C4-D4)/($A$10-C4+D4)				

Fig. 7-10 Planilha eletrônica para a titulação de 25 mL de uma solução de I^- 0,1 M com solução de Ag^+ 0,05 M.

Titulação de Volhard

A titulação de Volhard é o procedimento atual para a titulação de Ag^+. Para determinar Cl^-, é necessário uma titulação de retorno. Primeiro, o Cl^- é precipitado por uma quantidade em excesso conhecida de uma solução-padrão de $AgNO_3$



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

O AgCl é isolado, e o excesso de Ag^+ é titulado com uma solução-padrão de KSCN na presença de Fe^{3+}.



$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Quando todo o Ag^+ tiver sido consumido, o SCN^- reagirá com o Fe^{3+} para formar um complexo de cor vermelha



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{\textbf{Vermelho}}{\mathbf{FeSCN^{2+}}}$$

O aparecimento de uma cor vermelha indica o ponto final. Saber quanto de SCN^- foi necessário para a titulação de retorno nos diz quanto de Ag^+ sobrou da reação com o Cl^-. Como a quantidade total de Ag^+ é conhecida, a quantidade consumida pelo Cl^- pode ser calculada.



Na análise de Cl^- pelo método de Volhard, o ponto final desvanece lentamente porque o AgCl é mais solúvel que o AgSCN. O AgCl se dissolve lentamente e é substituído pelo AgSCN. Para eliminar essa reação secundária, você pode filtrar o AgCl e titular apenas o Ag^+ no filtrado. Um procedimento mais fácil é agitar alguns mililitros de nitrobenzeno, $C_6H_5NO_2$, com o precipitado de AgCl antes da titulação de retorno. O nitroben-zeno recobre o AgCl, isolando-o efetivamente do ataque do SCN^-. Br^- e I^-, cujos sais de prata são *menos* solúveis que o AgSCN, podem ser titulados pelo método de Volhard sem o isolamento do precipitado de haleto de prata.

Titulação de Fajans

A titulação de Fajans utiliza um **indicador de adsorção**. Para ver como isso funciona, devemos considerar a carga elétrica do precipitado. Quando Ag^+ é adicionado ao Cl^-, haverá um excesso de íons Cl^- em solução antes do ponto de equivalência. Alguns Cl^- são adsorvidos seletivamente na superfície do AgCl, conferindo uma carga negativa à superfície do cristal (Fig. 7-11*a*). Após o ponto de equivalência, há um excesso de Ag^+ na solução. A adsorção de cátions Ag^+ na superfície do AgCl cria cargas positivas sobre o precipitado (Fig. 7-11*b*). A mudança abrupta da carga negativa para a carga positiva ocorre no ponto de equivalência.

Indicadores de adsorção são normalmente corantes aniônicos, os quais são atraídos para as partículas carregadas positivamente produzidas imediatamente após o ponto de equivalência. A adsorção do corante carregado negativamente à superfície do precipitado carregado positivamente muda a cor do corante. A mudança de cor indica o ponto final da titulação. O indicador reage com a superfície do precipitado, então desejamos que ele tenha a maior área superficial possível. Para conseguir a máxima área superficial, usamos condições que mantenham as partículas o menor possível, porque partículas pequenas possuem maior área superficial do que um igual volume de partículas grandes. Baixa concentração de eletrólitos ajuda a prevenir a coagulação do precipitado e a manter pequeno o tamanho das partículas.

O indicador mais comumente usado para o AgCl é a diclorofluoresceína. Este corante possui uma cor amarelo-esverdeada em solução, mas torna-se rosa quando é adsorvido no AgCl (Demonstração 7-1). Como o indicador é um ácido fraco e deve estar presente em sua forma aniônica, o pH da reação deverá ser controlado. O corante eosina é útil na titulação de Br^-, I^- e SCN^-. Ele fornece uma visualização mais acentuada do ponto final do que a diclorofluoresceína e é mais sensível (isto é, pouco haleto é requerido para a titulação). Ele não pode ser usado para o AgCl porque a forma aniônica da eosina é mais fortemente ligada ao AgCl do que ao íon Cl^-. A eosina liga-se aos cristais de AgCl antes que as partículas se tornem positivamente carregadas.

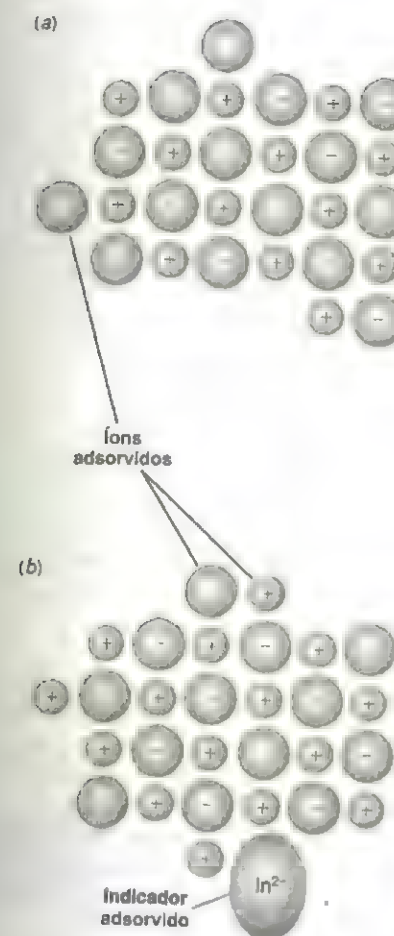


Fig. 7-11 Os íons da solução são adsorvidos na superfície dos cristalitos de crescimento. (*a*) O cristal que cresce na presença de excesso de ânions do retículo (que irão pertencer ao cristal) terá uma carga negativa fraca porque os ânions são predominantemente adsorvidos. (*b*) O crescimento do cristal na presença de um excesso de cátions do retículo terá uma carga positiva fraca e poderá, portanto, adsorver o íon negativo do indicador. Ânions e cátions em solução que não pertence ao retículo do cristal têm menos probabilidade de adsorção do que os íons pertencentes ao retículo. Esses diagramas omitem outros íons em solução. No total, cada solução mais seus cristalitos de crescimento possui carga total zero.

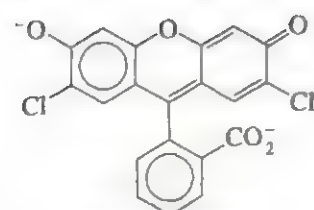
Em todas as titulações argentimétricas, mas especialmente com indicadores de adsorção, deve-se evitar luz forte (como a luz do dia pela janela). A luz causa a decomposição dos sais de prata, e os indicadores de adsorção são especialmente sensíveis a ela.

Aplicações das titulações de precipitação estão listadas na Tabela 7-1. Enquanto o método de Volhard é um método argentimétrico, o método de Fajans possui aplicação mais ampla. Como a titulação de Volhard é realizada em solução ácida (tipicamente HNO_3 0,2 M), ela evita certas interferências que poderão afetar outras titulações. Sais de prata de ânions de CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} são solúveis em soluções ácidas; portanto, esses ânions não interferem na análise.

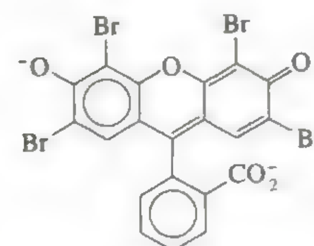
Demonstração 7-1 Titulação de Fajans

A titulação de Fajans de Cl^- com Ag^+ demonstra convincentemente a utilidade do indicador do ponto final em titulações de precipitação. Dissolva 0,5 g de NaCl mais 0,15 g de dextrina em 400 ml de água. A função da dextrina é retardar a coagulação do precipitado de AgCl. Adicione 1 mL de solução de indicador diclorofluoresceína contendo ou 1 mg/mL de diclorofluoresceína em etanol aquoso a 95% ou 1 mg/mL de sal de sódio em água. Titule a solução de NaCl com uma solução contendo 2 g de $AgNO_3$ em 30 mL de água. São necessários cerca de 20 mL para atingir o ponto final.

A Prancha 2a (encarte em cores) mostra a cor amarela do indicador na solução de NaCl antes da titulação. A Prancha 2b mostra o aparecimento da suspensão branco-leitosa do AgCl durante a titulação, antes de se alcançar o ponto final. A suspensão rosa na Prancha 2c aparece no ponto final, quando o indicador aniônico se adsorve às partículas catiônicas do precipitado.



Diclorofluoresceína



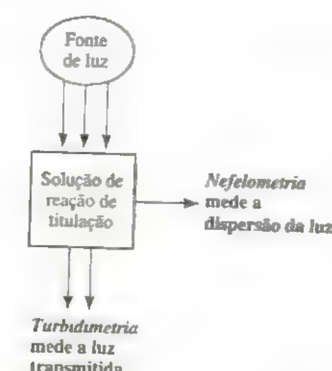
Tetrabromofluoresceína (eosina)

Encontrando o Ponto Final pelo Espalhamento da Luz

Em uma titulação de precipitação, a mistura reacional torna-se progressivamente enevoada até que o ponto de equivalência seja atingido. As partículas em uma solução enevoada, que se diz ser *turva*, dispersa a luz. Após o ponto de equivalência, a **turbidez** (dispersão da luz) pára de mudar, porque não se forma mais precipitado. Como a dispersão depende do tamanho das partículas, a reação deve ser conduzida de uma maneira reprodutível para se obterem resultados precisos. Na titulação de precipitação do SO_4^{2-} com Ba^{2+}, uma mistura de glicerol-álcool pode ser usada para ajudar a estabilizar as partículas e prevenir a rápida decantação do sólido. Apesar de a localização do ponto final não ser muito reprodutível, a sensibilidade é excelente. O sulfato pode ser analisado em nível de partes por milhão pela formação de $BaSO_4$. Alguns instrumentos clínicos comerciais analisam imunoglobulinas e transferrina no soro do sangue pela medida da turbidez após a reação dos constituintes com anticorpos.

Tabela 7-1 Aplicações de titulações de precipitação

Espécies analisadas	Notas
	MÉTODO DE VOLHARD
Br^-, I^-, SCN^-, CNO^-, AsO_4^{3-}	Não é necessário a remoção do precipitado.
Cl^-, PO_4^{3-}, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}	Requer a remoção do precipitado.
BH_4^-	Titulação de retorno do Ag^+ após deixar reagir com BH_4^-: $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
K^+	O K^+ é primeiramente precipitado com um excesso conhecido de $(C_6H_5)_4B^-$. O $(C_6H_5)_4B^-$ restante é precipitado com um excesso conhecido de Ag^+. O Ag^+ que não reagiu é então titulado com SCN^-.
	MÉTODO DE FAJANS
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Titulação com Ag^+. Detecção com corantes tais como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.
F^-	Titulação com $Th(NO_3)_4$ para produzir ThF_4. O ponto final é detectado com vermelho de alizarina S.
Zn^{2+}	Titulação com $K_4Fe(CN)_6$ para produzir $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Detecção do ponto final com difenilamina.
SO_4^{2-}	Titulação com $Ba(OH)_2$ em metanol aquoso a $50\%_{v/v}$ usando vermelho de alizarina S como indicador.
Hg_2^{2+}	Titulação com NaCl para produzir Hg_2Cl_2. O ponto final é detectado com azul de bromofenol.
PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	Titulação com $Pb(CH_3CO_2)_2$ para dar $Pb_3(PO_4)_2$ ou PbC_2O_4. O ponto final é detectado com dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) ou fluoresceína ($C_2O_4^{2-}$).



Em *turbidimetria*, a transmitância da luz através de uma suspensão de precipitado é medida durante a titulação. A transmitância diminui até que o ponto de equivalência seja atingido e então pare de variar. Em *nefelometria*, a luz dispersa em 90° do feixe incidente pela solução turva é medida. A dispersão aumenta até que o ponto de equivalência seja atingido, e então pára de mudar.

Termos para Compreensão

análise de nitrogênio de Kjeldahl	indicador de adsorção	solução padrão	titulação de Volhard
análise volumétrica	padrão primário	titulação	titulação direta
co-precipitação	padronização	titulação argentimétrica	titulação em branco
erro de titulação	ponto de equivalência	titulação de Fajans	titulante
indicador	ponto final	titulação de retorno	turbidez

Resumo

O volume de reagente (titulante) necessário para uma reação estequiométrica do titulado é medido na análise volumétrica. O ponto estequiométrico da reação é chamado de ponto de equivalência. O que medimos pela mudança abrupta de uma propriedade física (como a cor de um indicador ou o potencial de um eletrodo) é o ponto final. A pequena diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é um erro de titulação. Este erro pode ser reduzido pela subtração da titulação em branco dos resultados, na qual o mesmo procedimento é realizado na ausência do titulado, ou pela padronização do titulante, utilizando a mesma reação e um volume similar aos usados para o titulado.

A validação do resultado analítico depende do conhecimento da quantidade do padrão primário. Uma solução com uma concentração aproximadamente desejada pode ser padronizada pela titulação de um padrão primário. Em uma titulação direta, o titulante é adicionado ao titulado até que a reação se complete. Em uma titulação de retorno, um excesso conhecido de reagente é adicionado ao constituinte, e o excesso é titulado com um segundo reagente padrão. A chave para todos os cálculos de análise volumétrica é relacionar um número de moles conhecido de titulante ao número de moles desconhecido de titulado.

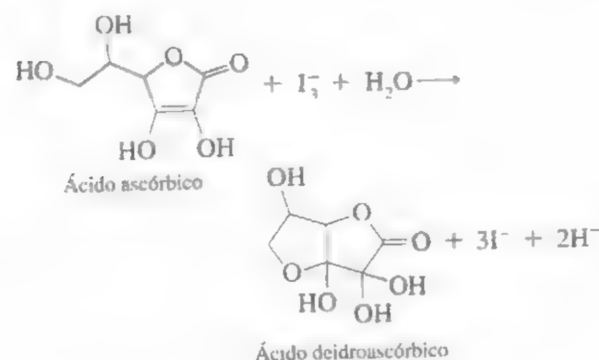
Na análise de Kjeldahl, um composto orgânico contendo nitrogênio é digerido com um catalisador com H_2SO_4 em ebulição. O nitrogênio é convertido em íon amônio, o qual é convertido em amônia com uma base e destilado para uma solução de HCl padrão. O HCl em excesso que não reagiu nos diz quanto de nitrogênio estava presente na amostra original.

Na titulação espectrofotométrica, a absorvância da luz por uma solução é monitorada quando o titulante é adicionado. Para várias reações, há uma mudança abrupta na absorvância quando o ponto de equivalência é atingido. A dispersão da luz pode ser usada para monitorar o curso de titulações de precipitação. Na turbidimetria, enquanto o precipitado é formado, observa-se a diminuição da transmitância da solução. Na nefelometria, com a formação de precipitado é observado o aumento da dispersão óptica perpendicular à luz incidente. O método de indicador mais geral para titulações, a titulação de Fajans, é baseado na adsorção de um indicador carregado sobre a superfície carregada do precipitado após o ponto de equivalência. A titulação de Volhard, usada para medir Ag^+, baseia-se na reação do Fe^{3+} com o SCN^- após a precipitação completa do AgSCN.

As concentrações dos reagentes e produtos durante uma titulação de precipitação são calculadas de três maneiras. Antes do ponto final, há um excesso de titulado. A concentração de titulante pode ser encontrada a partir do produto de solubilidade do precipitado e da concentração conhecida do excesso de titulado. No ponto de equivalência, as concentrações de ambos os reagentes são regidas pelo produto de solubilidade. Depois do ponto de equivalência, a concentração de titulado pode ser determinada a partir do produto de solubilidade do precipitado e da concentração conhecida de excesso de titulante.

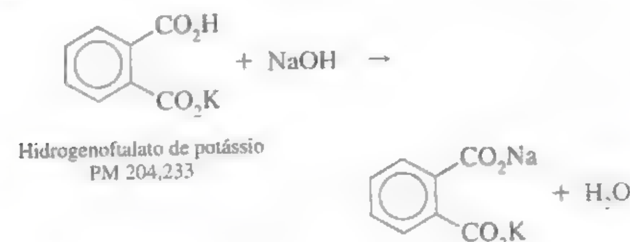
Exercícios

7-A. O ácido ascórbico (vitamina C) reage com I_3^- de acordo com a equação



O amido é usado como um indicador da reação. O ponto final é indicado pelo aparecimento de um complexo azul profundo amido-iodo quando a primeira fração de gota de I_3^- que não reage permanece em solução.
(a) Se 29,41 mL de uma solução de I_3^- são necessários para reagir com 0,1970 g de ácido ascórbico puro, qual a molaridade da solução de I_3^-?
(b) Um tablete de vitamina C contendo ácido ascórbico mais um excipiente inerte é pulverizado, e 0,4242 g foram titulados por 31,63 mL de I_3^-. Encontre a porcentagem em peso de ácido ascórbico no tablete.

7-B. Uma solução de NaOH foi padronizada pela titulação de uma quantidade conhecida de hidrogenoftalato de potássio, padrão primário:

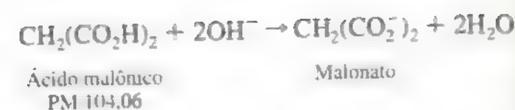


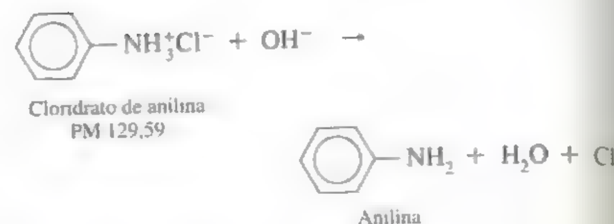
O NaOH foi então usado para encontrar a concentração de uma solução desconhecida de H_2SO_4:


$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

(a) A titulação de 0,824 g de hidrogenoftalato de potássio requer 38,314 g de solução de NaOH para atingir o ponto final detectado pela fenolftaleína como indicador. Encontre a concentração de NaOH (número de moles de NaOH/kg de solução).
(b) Uma alíquota de 10,00 mL de uma solução de H_2SO_4 requer 57,911 g de solução de NaOH para atingir o ponto final com fenolftaleína. Encontre a molaridade de H_2SO_4.

7-C. Uma amostra sólida pesando 0,2376 g contém apenas ácido malônico e cloridrato de anilina. Ela requer 34,02 mL de uma solução 0,08771 M de NaOH para neutralizar a amostra; encontre a porcentagem em peso de cada componente na mistura sólida. As reações são


$$CH_2(CO_2H)_2 + 2OH^- \rightarrow CH_2(CO_2^-)_2 + 2H_2O$$



7-D. O semixilenol laranja é um composto amarelo em pH 5,9, mas torna-se vermelho quando reage com Pb^{2+}. Uma amostra de 2,025 mL de semixilenol laranja em pH 5,9 foi titulada com 7,515 × $10^{[illegible]}$ M $Pb(NO_3)_2$, com os resultados que estão na tabela a seguir.

Faça um gráfico da absorvância versus microlitros de Pb^{2+} adicionados. Certifique-se de corrigir as absorvâncias na tabela para efeito da diluição. Ou seja, a absorvância corrigida é a que seria observada se o volume não mudasse do seu valor inicial de 2,025 mL. Supondo que a reação do semixilenol laranja com o Pb^{2+} tenha a estequiometria de 1:1, encontre a molaridade do semixilenol laranja na solução original.

μL total de Pb^{2+} adicionado	Absorvância no comprimento de onda 490 nm	μL total de Pb^{2+} adicionado	Absorvância no comprimento de onda de 490 nm
0,0	0,227	42,0	0,425
6,0	0,256	48,0	0,445
12,0	0,286	54,0	0,448
18,0	0,316	60,0	0,449
24,0	0,345	70,0	0,450
30,0	0,370	80,0	0,447
36,0	0,399		

7-E. Suponha que 50,0 mL de uma solução 0,0800 M de KSCN são titulados com uma solução de Cu^+ a 0,0400 M. O produto de solubilidade do CuSCN é 4,8 × 10^{-15}. Para cada um dos volumes de titulante a seguir, calcule o pCu^+ e construa um gráfico de pCu^+ versus mililitros de Cu^+ adicionado: 0,10; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 95,0; 99,0; 100,0; 100,1; 101,0 e 110,0 mL.

7-F. Construa um gráfico de pAg^+ versus mililitros de Ag^+ para a titulação de 40,00 mL de uma solução contendo 0,05000 M de Br^- e 0,05000 M de Cl^-. O titulante é uma solução de $AgNO_3$ a 0,08454 M. Calcule o pAg^+ nos seguintes volumes: 2,00; 10,00; 22,00; 23,00; 24,00; 30,00 e 40,00 mL, o segundo ponto de equivalência a 50,00 mL.

7-G. Considere a titulação de 50,00 (± 0,05) mL de uma mistura de I^- e SCN^- com uma solução 0,0683 (± 0,0001) M de Ag^+. O primeiro ponto de equivalência é observado em 12,6 (± 0,4) mL, e o segundo ocorre em 27,7 (± 0,3) mL.
(a) Encontre a molaridade e a incerteza na molaridade do tiocianato na mistura original.
(b) Suponha que as incertezas listadas acima sejam todas as mesmas, exceto a incerteza do primeiro ponto de equivalência (12,6 ± ? mL) que é variável. Qual é a incerteza máxima (mililitros) do primeiro ponto de equivalência se a incerteza na molaridade do SCN^- pode ser ≤4,0%?

Problemas

Procedimentos Volumétricos e Cálculos

7-1. Explique a seguinte afirmação: "A validação de um resultado analítico depende, em última análise, do conhecimento da composição de algum padrão primário."

7-2. Distinga os termos *ponto final* e *ponto de equivalência*.

7-3. Como uma titulação em branco reduz o erro de titulação?

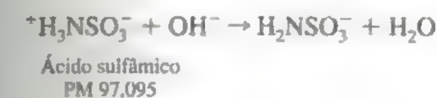
7-4. Qual a diferença entre uma titulação direta e uma titulação de retorno?

7-5. Quantos mililitros de uma solução de KI a 0,100 M são necessários para reagir com 40,0 mL de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,0400 M se a reação é $Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2(s)$?

7-6. Para a Reação 7-1, quantos mililitros de uma solução de $KMnO_4$ a 0,1650 M são necessários para reagir com 108,0 mL de uma solução 0,1650 M de ácido oxálico? Quantos mililitros da solução 0,1650 M de ácido oxálico são necessários para reagir com 108,0 mL da solução 0,1650 M de $KMnO_4$?

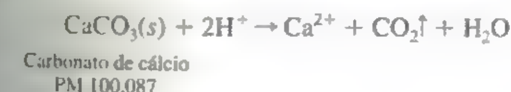
7-7. A amônia reage com o hipobromito, OBr^-, de acordo com a equação $2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$. Qual é a molaridade da solução de hipobromito se 1,00 mL da solução de OBr^- reage com 1,69 mg de NH_3?

7-8. O ácido sulfâmico é um padrão primário que pode ser usado para padronizar o NaOH.


$$^+H_3NSO_3^- + OH^- \rightarrow H_2NSO_3^- + H_2O$$

Qual é a molaridade de uma solução de hidróxido de sódio se 34,26 mL reagem com 0,3337 g de ácido sulfâmico?

7-9. O calcário consiste principalmente no mineral calcita, $CaCO_3$. O carbonato contido em 0,5413 g de calcário em pó foi medido pela suspensão do pó em água, adição de 10,00 mL de uma solução de HCl 1,396 M e aquecimento para dissolver o sólido e expelir o CO_2:


$$CaCO_3(s) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

O excesso de ácido requereu 39,96 mL de uma solução de NaOH a 0,1004 M para a sua titulação completa ao ponto final com fenolftaleína. Encontre a porcentagem em peso de calcita no calcário.

7-10. O procedimento de Kjeldahl foi usado para analisar 256 μL de uma solução contendo 37,9 mg de proteína/mL. O NH_3 liberado foi coletado em 5,00 mL de uma solução de HCl 0,0336 M, e o ácido remanescente consumiu 6,34 mL de uma solução de NaOH 0,010 M para sua titulação completa. Qual a porcentagem em peso de nitrogênio na proteína?

7-11. O óxido de arsênio (III)(As_2O_3) é disponível na forma pura e é um útil (porém venenoso) padrão primário para vários agentes oxidantes, tais como o MnO_4^-. O As_2O_3 é dissolvido em uma base e então titulado com MnO_4^- em solução ácida. Uma pequena quantidade de iodeto (I^-) ou iodato (IO_3^-) é usada para catalisar a reação entre H_3AsO_3 e o MnO_4^-.


$$As_2O_3 + 4OH^- \rightleftharpoons 2HAsO_3^{2-} + H_2O$$

$$HAsO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3$$

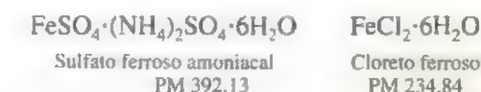
$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow$$

$$5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

(a) Uma alíquota de 3,214 g de $KMnO_4$ (PM 158,034) foi dissolvida em 1,000 L de água, aquecida para promover quaisquer reações com as impurezas, resfriada e filtrada. Qual é a molaridade teórica dessa solução se nenhum MnO_4^- foi consumido pelas impurezas?
(b) Que massa de As_2O_3 (PM 197,84) será necessária para reagir com 25,00 mL da solução de $KMnO_4$ em **(a)**?
(c) Constatou-se que 0,1468 g de As_2O_3 consome 29,98 mL da solução de $KMnO_4$ para aparecer uma pálida coloração de MnO_4^- sem reagir. Em uma titulação em branco, foi necessário 0,03 mL de MnO_4^- para produzir coloração suficiente para ser vista. Calcule a molaridade da solução de permanganato.

7-12. 0,2386 g de uma amostra que contém apenas NaCl e KBr foi dissolvido em água e consumiu 48,40 mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,04837 M para a titulação completa de ambos os haletos [dando AgCl(*s*) e AgBr(*s*)]. Calcule a porcentagem em peso de Br na amostra sólida.

7-13. Uma mistura sólida pesando 0,05485 g contém apenas sulfato ferroso amoniacal e cloreto ferroso. A amostra foi dissolvida em H_2SO_4 1 M, e o Fe^{2+} consumiu 13,39 mL de uma solução de Ce^{4+} 0,01234 M para sua completa oxidação a Fe^{3+} ($Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$). Calcule a porcentagem em peso de Cl na amostra original.



7-14. Uma solução de cianeto com um volume de 12,73 mL foi tratada com 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} (contendo excesso de Ni^{2+}) para converter o cianeto em tetracianoniquelato(II):


$$4CN^- + Ni^{2+} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

O excesso de Ni^{2+} foi então titulado com 10,15 mL de uma solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,01307 M. Um mol desse reagente reage com 1 mol de Ni^{2+}:


$$Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ni(EDTA)^{2-}$$

O $Ni(CN)_4^{2-}$ não reage com o EDTA. Se 39,35 mL de EDTA são necessários para reagir com 30,10 mL da solução original de Ni^{2+}, calcule a molaridade de CN^- nos 12,73 mL de amostra de cianeto.

Titulações Espectrofotométricas

7-15. Por que a declividade do gráfico da absorvância versus volume na Fig. 7-5 muda abruptamente no ponto de equivalência?

7-16. Dois mililitros de uma solução de apotransferrina foram titulados como se ilustrou na Fig. 7-5. Ela consumiu 163 μL de uma solução de nitrilotriacetato férrico 1,43 mM para atingir o ponto final.
(a) Quantos moles de Fe(III)(= nitrilotriacetato férrico) são necessários para se atingir o ponto final?

(b) Cada molécula de apotransferrina liga-se a dois íons férricos. Encontre a concentração de apotransferrina nos 2,00 mL de solução.

7-17. O lugar de ligação do ferro à transferrina na Fig. 7-4 pode acomodar certos outros íons metálicos além de Fe^{3+} e certos outros ânions além de CO_3^{2-}. Os dados são fornecidos na tabela anterior para a titulação da transferrina (3,57 mg em 2,00 mL) com 6,64 mM de solução de Ga^{3+} na presença do ânion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, e na ausência de um ânion adequado. Prepare um gráfico semelhante ao da Fig. 7-5, mostrando os dois conjuntos de dados. Indique o ponto de equivalência teórico para a ligação de um e dois íons Ga^{3+} por molécula de proteína e o ponto final observado. Qual a quantidade de íons Ga^{3+} ligada à transferrina na presença e na ausência de oxalato?

Titulação na presença de $C_2O_4^{2-}$		Titulação na ausência de ânion	
µL total de Ga^{3+} adicionado	Absorvância em 241 nm	µL total de Ga^{3+} adicionado	Absorvância em 241 nm
0,0	0,044	0,0	0,000
2,0	0,143	2,0	0,007
4,0	0,222	6,0	0,012
6,0	0,306	10,0	0,019
8,0	0,381	14,0	0,024
10,0	0,452	18,0	0,030
12,0	0,508	22,0	0,035
14,0	0,541	26,0	0,037
16,0	0,558		
18,0	0,562		
21,0	0,569		
24,0	0,576		

Forma da Curva de Precipitação

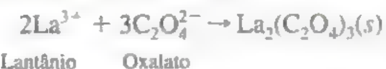
7-18. Descreva a química que ocorre em cada uma das seguintes regiões da curva *(a)* na Fig. 7-8: (i) antes do primeiro ponto de equivalência; (ii) no primeiro ponto de equivalência; (iii) entre o primeiro e o segundo ponto de equivalência; (iv) no segundo ponto de equivalência; e (v) após o segundo ponto de equivalência. Para cada região exceto a (ii), escreva a equação que você poderá usar para calcular $[Ag^+]$.

7-19. Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução 0,08230 M de KI com uma solução de $AgNO_3$ 0,05110 M. Calcule o pAg^+ nos seguintes volumes de $AgNO_3$ adicionados:

(a) 39,00 mL **(b)** V_e **(c)** 44,30 mL

7-20. O texto argumenta que a precipitação do I^- não é completa antes do início da precipitação do Cl^- na titulação na Fig. 7-8. Calcule a concentração de Ag^+ no ponto de equivalência na titulação somente do I^-. Mostre que essa concentração de Ag^+ irá precipitar o Cl^-.

7-21. Vinte e cinco mililitros de uma solução 0,0311 M de $Na_2C_2O_4$ foram titulados com uma solução da $La(ClO_4)_3$ 0,0257 M precipitando oxalato de lantânio:



$$2La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La_2(C_2O_4)_3(s)$$

Lantânio Oxalato

(a) Que volume de $La(ClO_4)_3$ é necessário para atingir o ponto de equivalência?

(b) Encontre o pLa^{3+} quando forem adicionados 10,00 mL de $La(ClO_4)_3$.
(c) Encontre o pLa^{3+} no ponto de equivalência.
(d) Encontre o pLa^{3+} quando forem adicionados 25,00 mL de $La(ClO_4)_3$.

7-22. Dez mililitros de uma solução contendo LiF a 0,100 M foram titulados com uma solução 0,0100 M de $Th(NO_3)_4$ precipitando ThF_4.
(a) Que volume de $Th(NO_3)_4$ é necessário para atingir o ponto de equivalência?
(b) Calcule o pTh^{4+} quando for adicionado 1,00 mL de $Th(NO_3)_4$.

7-23. Cinqüenta mililitros de uma solução 0,0100 M de $Na_3[Co(CN)_6]$ foram tratados com uma solução 0,0100 M de $Hg_2(NO_3)_2$ precipitando $(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$. Encontre $pCo(CN)_6$ quando são adicionados 90,0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$.

Titulação de uma Mistura

7-24. Um procedimento[2] para se determinar o teor de halogênio em compostos orgânicos faz uso da titulação argentimétrica. Para 50 mL de éter anidro adiciona-se cuidadosamente uma quantidade de uma amostra desconhecida (10-100 mg), mais 2 mL de dispersão de sódio e 1 mL de metanol. (Dispersão de sódio é uma suspensão em óleo de sódio sólido finamente dividido. Com metanol, ela resulta em metóxido de sódio, $CH_3O^-Na^+$, o qual ataca o composto orgânico, liberando haletos.) O excesso de sódio é destruído pela lenta adição de 2-propanol, após o que são adicionados 100 mL de água. (O sódio não deve ser tratado diretamente com água, porque o H_2 produzido pode explodir na presença de O_2: $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$.) Esse procedimento fornece uma mistura de duas fases, com a camada etérea sobre a camada aquosa que contém os sais de haleto. A camada aquosa tem seu pH ajustado a 4 e é titulada com Ag^+, usando os eletrodos mostrados na Fig. 7-9. Qual o volume necessário de uma solução 0,02570 M de $AgNO_3$ para se atingir cada ponto de equivalência quando são analisados 82,67 mg de 1-bromo-4-clorobutano ($BrCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$; PM 171,464)?

7-25. Calcule o valor de pAg^+ em cada um dos seguintes pontos na titulação *(a)* na Fig. 7-8:
(a) 10,00 mL **(d)** segundo ponto de equivalência
(b) 20,00 mL **(e)** 50,00 mL
(c) 30,00 mL

7-26. Dez mililitros de uma mistura contendo Ag^+ 0,1000 M e Hg_2^{2+} 0,1000 M foram titulados com uma solução de KCN 0,1000 M para precipitar $Hg_2(CN)_2$ e AgCN.
(a) Calcule o pCN^- em cada um dos seguintes volumes adicionados de KCN: 5,00; 10,00; 15,00; 19,90; 20,10; 25,00; 30,00 e 35,00 mL.
(b) Algum AgCN se precipitará quando a 19,90 mL?

Utilizando Planilhas Eletrônicas

7-27. Calcule uma expressão análoga à Eq. 7-18 para a titulação de M^+ (concentração = C_M^0, volume = V_M^0) com X^- (concentração do titulante = C_X^0). Sua equação deverá permitir que você calcule o volume de titulante (V_X) como função de $[X^-]$.

7-28. Use a Eq. 7-18 para reproduzir as curvas na Fig. 7-7. Coloque os seus resultados em um único gráfico.

7-29. Considere a precipitação de X^{x-} com M^{m+}:



$$xM^{m+} + mX^{x-} \rightleftharpoons M_xX_m(s) \quad K_{ps} = [M^{m+}]^x[X^{x-}]^m$$

Escreva as equações do balanço de massa para M e X e calcule a equação

$$V_M = V_X^0\left(\frac{xC_X^0 + m[M^{m+}] - x[X^{x-}]}{mC_M^0 - m[M^{m+}] + x[X^{x-}]}\right)$$

onde $[X^{x-}] = (K_{ps}/[M^{m+}]^x)^{1/m}$.

7-30. Use a equação do problema anterior para calcular a curva de titulação para 100,0 mL de uma solução de $C_2O_4^{2-}$ 0,1000 M titulada com uma solução de La^{3+} 0,1000 M [$2La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La_2(C_2O_4)_3(s)$].

Detecção do Ponto Final

7-31. O que faz a carga na superfície do precipitado mudar de sinal no ponto de equivalência?

7-32. Examine o procedimento na Tabela 7-1 para a titulação de Fajans do Zn^{2+}. Você espera que a carga no precipitado seja positiva ou negativa após o ponto de equivalência?

7-33. Descreva como se analisa uma solução de NaI usando a titulação de Volhard.

7-34. Por que o nitrobenzeno é usado na titulação de cloreto pelo método de Volhard?

7-35. Trinta mililitros de uma solução contendo uma quantidade desconhecida de I^- foram tratados com 50,00 mL de uma solução 0,3650 M de $AgNO_3$. O $AgI(s)$ precipitado foi separado por filtração, e o filtrado (adicionado de Fe^{3+}) foi titulado com uma solução de KSCN 0,2870 M. Quando 37,60 mL foram adicionados, a solução tornou-se vermelha. Quantos miligramas de I^- estão presentes na solução original?

7-36. Considere a titulação do íon sulfato pelo Ba^{2+} para precipitar $BaSO_4$. Esboce como a transmitância da solução de sulfato irá mudar durante uma titulação turbidimétrica e como a dispersão irá variar durante uma titulação nefelométrica.

Juntando as Peças

7-37. *Análise de Cl^- em água de córrego.*[3] Incrementos de 4,123 mM de $AgNO_3$ foram adicionados a 100.0 mL de água de córrego, e a tensão entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência foi medida com um medidor de pH.

mL total de Ag^+ adicionado	Tensão (mV)	mL total de Ag^+ adicionado	Tensão (mV)
20,00	62,8	25,48	87,0
20,49	64,2	25,97	92,9
20,97	65,1	26,47	98,9
21,46	67,1	26,97	103,0
21,96	68,0	27,49	105,9
22,46	68,9	27,98	109,0
22,98	69,9	28,47	111,0
23,48	73,0	28,99	111,9
23,97	75,9	29,50	114,0
24,48	77,8	30,00	115,0
25,01	81,9		

(a) Faça um gráfico de milivolts *versus* mililitros de titulante. Desenhe uma curva suave através dos pontos. O ponto final é a parte mais íngreme da curva, mas a curva não é mais íngreme quanto na Fig. 7-8. Trace com um lápis ao longo da curva e você irá perceber onde a curva é mais íngreme quando a declividade pára de aumentar e começa a diminuir: isso é o que significa um ponto de inflexão. Usando esse ponto final, calcule a molaridade do Cl^- do córrego. Converta a molaridade para ppm (= µg Cl^-/mL). Compare sua resposta com o gráfico de barras no início deste capítulo para ver se você está com boa exatidão.
(b) Estime a incerteza no ponto final baseado na incerteza que você associou com a localização da parte mais íngreme da curva. A partir dessa incerteza, estime a incerteza na molaridade do Cl^-.
(c) Os estudantes mediram o Cl^- na água de sete localizações, usando eletrodos e uma titulação de Fajans. Os resultados dos dois métodos diferem entre si no nível de confiança de 95%?

Localização	Medida do eletrodo (µg/mL)	Titulação de Fajans (µg/mL)	Diferença
1	63,6	65,1	+1,5
2	42,7	43,3	+0,6
3	133,4	131,9	−1,5
4	82,2	82,7	+0,5
5	79,9	81,0	+1,1
6	44,3	44,8	+0,5
7	48,8	49,2	+0,4

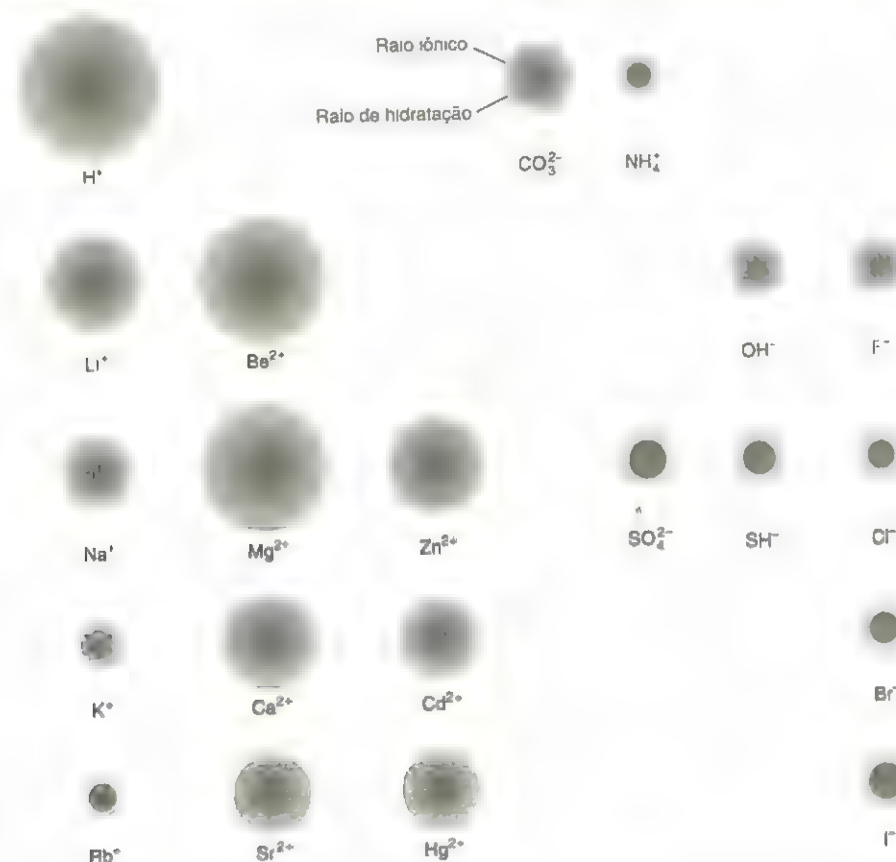
Notas e Referências

1. Para mais história, veja F. Szabadváry, *History of Analytical Chemistry* (Langhorne, PA: Gordon and Breach, 1992); E. R. Madsen, *The Development of Titrimetric Analysis till 1806* (Copenhagem: E. E. C. Gad Publishers, 1958); C. Duval, *J. Chem. Ed.* **1951**, *28*, 508; A. Johansson, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 97, e J. T. Stock, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 344A. Instruções para o uso de buretas podem ser obtidas de Szabadváry, *History of Analytical Chemistry*, e de O. D. Allen, ed., *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis* (2.ª ed. americana, 1881). Os desenhos apareceram originalmente nas seguintes publicações: F. A. H. Descroizilles, *Ann. Chim.* **1806**, *60*, 17; J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* **1824**, *26*, 152; É. O. Henry, *J. Chim. Pharm.* **1846**, *6*, 301; F. Mohr, *Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titrirmethode* (Braunschweig, 1855). O quadro da bureta de Gay-Lussac é de *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis*.

2. M. L. Ware, M. D. Argentine, and G. W. Rice, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 383.

3. G. Lisensky and K. Reynolds, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 334.

Raio de Hidratação



Um íon em uma solução aquosa está cercado por moléculas de água fortemente ligadas cujos dipolos elétricos são atraídos para o íon carregado eletricamente. Quanto maior a carga do íon, maior será a sua atração pela molécula do solvente (por exemplo, $Mg^{2+} > Na^+$). Quanto maior o raio do íon desprotegido, mais difusa será a sua carga elétrica e menor será a sua atração para as moléculas do solvente (por exemplo, $K^+ < Na^+$). A figura compara os raios dos íons com os dos íons hidratados. Os coeficientes de atividade, que estudaremos neste capítulo, estão relacionados com o raio de hidratação, que é o tamanho efetivo de um íon em solução aquosa. A taxa na qual um íon se difunde através da solução ou migra em um campo elétrico também depende do raio de hidratação, e não do tamanho do íon nu.

CAPÍTULO 8

Atividade

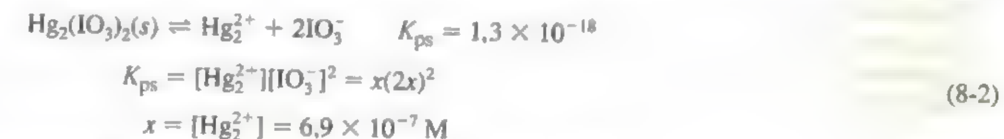
No Cap. 6 escrevemos a constante de equilíbrio para a reação na forma

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{8-1}$$

A Fig. 8-1 mostra que, se se adiciona um sal como o nitrato de amônio a uma solução de um ácido fraco, o quociente de concentração "K" $= [A^-][H^+]/[HA]$ varia significativamente com a concentração do sal. Isto é, a "constante" de equilíbrio na Eq. 8-1 não é realmente constante. Este capítulo explica por que concentrações são substituídas por *atividades* na constante de equilíbrio e como as atividades são utilizadas.

8-1 O Efeito da Força Iônica na Solubilidade dos Sais

Considere uma solução saturada de $Hg_2(IO_3)_2$ em água destilada. Do produto de solubilidade, esperamos que a concentração do íon mercuroso seja $6{,}9 \times 10^{-7}$ M:



$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \qquad K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-18}$$
$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][IO_3^-]^2 = x(2x)^2 \tag{8-2}$$
$$x = [Hg_2^{2+}] = 6{,}9 \times 10^{-7}\ M$$

Essa concentração é na verdade observada quando $Hg_2(IO_3)_2$ está dissolvido em água destilada.

Contudo, um efeito aparentemente estranho é observado quando um sal como o KNO_3 é adicionado à solução. Nem K^+ nem NO_3^- reagem com Hg_2^{2+} ou IO_3^-. Porém, quando uma solução 0,050 M de KNO_3 é adicionada a uma solução saturada de $Hg_2(IO_3)_2$, mais sólidos se dissolvem até a concentração de Hg_2^{2+} ter aumentado cerca de 50% (para $1{,}0 \times 10^{-6}$ M).

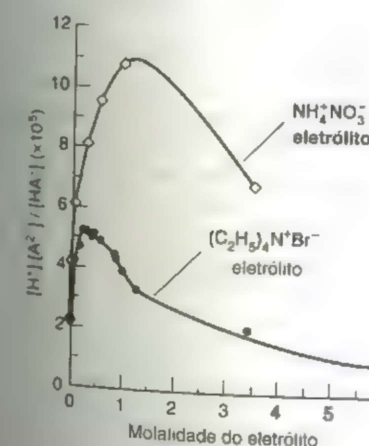


Fig. 8-1 Quociente de equilíbrio das concentrações para a reação $HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$ em duas soluções de eletrólitos (sal) diferentes. (H_2A é o ácido succínico, $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$.) O quociente muda quando aumenta a concentração do eletrólito na solução. As concentrações do eletrólito neste experimento foram medidas em molalidade, e não em molaridade. [De G. E. Jackson and L. F. Seymour, *Talanta* **1995**, *42*, 9.]

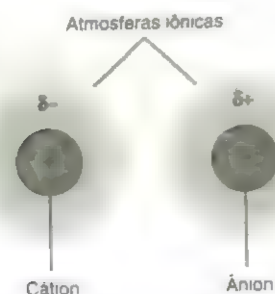


Fig. 8-2 Uma atmosfera iônica, mostrada como uma nuvem esférica de carga δ+ ou δ−, envolve os íons em solução. A carga da atmosfera é menor que a carga do íon central. Quanto maior a força iônica da solução, maior será a carga em cada atmosfera iônica.

A adição de um sal "inerte" (como o KNO_3) a um sal pouco solúvel [como o $Hg_2(IO_3)_2$] aumenta a solubilidade do sal pouco solúvel. Por "inerte" entendemos um sal cujos íons não reagem com o composto de interesse. Quando adicionamos sais a uma solução, dizemos que a *força iônica* da solução está aumentada. A definição precisa de força iônica será dada resumidamente.

A Explicação

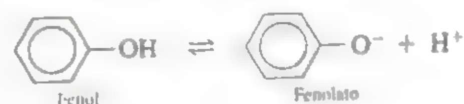
Como podemos explicar por que a solubilidade aumenta quando sais são adicionados à solução? Considere um íon Hg_2^{2+} e um íon IO_3^- em solução. O íon IO_3^- está cercado por cátions (K^+, Hg_2^{2+}) e ânions (NO_3^-, IO_3^-) na solução. Contudo, para o ânion médio, existirão mais cátions do que ânions perto dele, porque os cátions são atraídos pelos ânions, mas os ânions são repelidos. Essas interações criam uma região de carga líquida positiva em volta de qualquer ânion. Denominamos tal região de **atmosfera iônica** (Fig. 8-2). Os íons se difundem continuamente dentro e fora da atmosfera iônica. A carga líquida na atmosfera, medida ao longo do tempo, é menor que a carga do ânion no centro. Similarmente, uma atmosfera de carga negativa envolve qualquer cátion em solução.

A atmosfera iônica atenua (diminui) a atração entre os íons em solução. O cátion mais sua atmosfera negativa possui carga positiva menor que o cátion sozinho. O ânion mais sua atmosfera iônica possui carga negativa menor que o ânion sozinho. A atração líquida entre o cátion com sua atmosfera iônica e o ânion com sua atmosfera iônica é menor do que seria entre o cátion e o ânion puros na ausência das atmosferas iônicas. *Quanto maior a força iônica de uma solução, maior será a carga na atmosfera iônica. Cada íon mais sua atmosfera contém menos carga líquida, então há menos atração entre qualquer ânion e cátion particular.*

O aumento da força iônica de uma solução reduz portanto a atração entre qualquer íon Hg_2^{2+} e IO_3^-, em relação às suas atrações em água destilada. O efeito é a redução de suas tendências de estarem juntos, aumentando desse modo a solubilidade do $Hg_2(IO_3)_2$.

O aumento da força iônica promove a dissociação em íons.* Assim, cada uma das reações a seguir desloca-se para a direita se a força iônica for aumentada de, digamos, 0,01 a 0,1 M:







O que Entendemos por "Força Iônica"?

Força iônica, μ, é uma medida da concentração total de íons em solução. Quanto mais carregado for um íon, maior será a sua participação no cálculo.

$$\textit{Força iônica:}\quad \mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \ldots) = \frac{1}{2}\sum_i c_iz_i^2$$

onde c_i é a concentração das *i*-ésimas espécies e z_i é sua carga. A soma se aplica a *todos* os íons em solução.

*A dissociação do íon é aumentada pelo aumento na força iônica. A Demonstração 8-1 mostra tal efeito.

Demonstração 8-1 O Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica[1]

Este experimento demonstra o efeito da força iônica na dissociação do complexo vermelho de tiocianato de ferro(III):



Prepare uma solução de $FeCl_3$ 1 mM dissolvendo 0,27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 1 L de água contendo 3 gotas de HNO_3 15 M (concentrado). O objetivo do ácido é diminuir a velocidade de precipitação do Fe^{3+}, que ocorre em poucos dias e requer a preparação de uma solução nova para essa demonstração.

Para demonstrar o efeito da força iônica na reação de dissociação, misture 300 mL de $FeCl_3$ 1 mM com 300 mL de NH_4SCN 1,5 mM ou KSCN. Divida a solução vermelho-pálida em duas porções iguais e adicione 12 g de KNO_3 a uma delas para aumentar a força iônica para 0,4 M. Com a dissolução do KNO_3, o complexo vermelho de $Fe(SCN)^{2+}$ se dissocia e a cor deixa de ser visível (Prancha 3, encarte em cores).

A adição de uns poucos cristais de NH_4SCN ou de KSCN a qualquer solução direciona a reação para a formação de $Fe(SNC)^{2+}$, intensificando assim a cor vermelha. Essa reação demonstra o princípio de Le Châtelier — a adição de um produto cria mais reagente.

EXEMPLO Cálculo da Força Iônica

Calcule a força iônica de (**a**) $NaNO_3$ 0,10 M; (**b**) Na_2SO_4 0,010 M e (**c**) KBr 0,020 M mais Na_2SO_4 0,010 M.

SOLUÇÃO

$$(\mathbf{a})\ \mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$$
$$= \frac{1}{2}\{(0{,}10\cdot 1) + (0{,}10\cdot 1)\} = 0{,}10\ M$$

$$(\mathbf{b})\ \mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$$
$$= \frac{1}{2}\{(0{,}020\cdot 1) + (0{,}010\cdot 4)\} = 0{,}030\ M$$

Note que $[Na^+]$ = 0,020 M porque existem dois moles de Na^+ por mol de Na_2SO_4.

$$(\mathbf{c})\ \mu = \frac{1}{2}\{[K^+]\cdot(+1)^2 + [Br^-]\cdot(-1)^2 + [Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$$
$$= \frac{1}{2}\{(0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}010\cdot 4)\} = 0{,}050\ M$$

O $NaNO_3$ é chamado de eletrólito 1:1 porque o cátion e o ânion possuem carga igual a 1. Para eletrólitos 1:1, a força iônica é igual à molaridade (concentração molar). Para qualquer outra estequiometria (como o eletrólito 2:1, Na_2SO_4), a força iônica é maior do que a molaridade.

Oops!

Em edições anteriores deste livro perguntou-se: "Qual é a força iônica de uma solução 0,025 M de $MgSO_4$?" A resposta esperada era $\mu = \frac{1}{2}\{[Mg^{2+}](+2)^2 + [SO_4^{2-}](-2)^2\} = \frac{1}{2}\{[0{,}025](+2)^2 + [0{,}025](-2)^2\} = 0{,}10$ M. Infelizmente, como mostra o Boxe 8-1, sais com íons de carga ≥2 não são totalmente dissociados.[2] Para o $MgSO_4$ em uma concentração formal de 0,025 M, 35% do Mg^{2+} estão ligados no par iônico solúvel, $MgSO_4(aq)$. Quanto maior a concentração e quanto maior a carga iônica, maior será a fração de par iônico. Não há uma forma de responder à questão "Qual é a força iônica de uma solução 0,025 M de $MgSO_4$?" sem um cálculo significativo. Você não será solicitado a realizar tais cálculos.

Eletrólito	Molaridade	Força iônica
1:1	M	M
2:1	M	3M
3:1	M	6M
2:2	M	4M

Boxe 8-1 Sais com Íons de Carga ≥ |2| Não se Dissociam Totalmente em Íons em Água[2]

Sais compostos de cátions com uma carga de +1 e ânions com uma carga de −1 dissociam-se quase completamente quando se dissolvem em baixas concentrações (<0,1 M). Chamamos estes sais de eletrólitos fortes. Sais contendo cátions e ânions com uma carga ≥2 são muito menos dissociados, mesmo em soluções diluídas. O Apêndice J fornece constantes de formação para *pares iônicos*:

Constante de formação de par iônico:



$$M^{n+}(aq) + L^{m-}(aq) \rightleftharpoons \underset{\text{Par iônico}}{ML^{n-m}(aq)}$$

$$K = \frac{[ML]\gamma_{ML}}{[M]\gamma_M[L]\gamma_L}$$

onde γ_i são os coeficientes de atividade. Usando as constantes do Apêndice J e os coeficientes de atividade da Tabela 8-1, e sendo realmente hábil e bem persistente, você poderá calcular as porcentagens de pares iônicos em soluções 0,025 F (veja tabela a seguir).

Por exemplo, a tabela nos diz que, em concentrações formais de 0,025 M, o NaCl está apenas 0,6% associado (como Na^+Cl^-) e o Na_2SO_4 está 4% associado (como $NaSO_4^-$). Para o $MgSO_4$, 35% estão presentes como um par iônico, e não íons livres. Uma solução de $MgSO_4$ a 0,025 F contém Mg^{2+} a 0,016 M, SO_4^{2-} a 0,016 M e $MgSO_4(aq)$ a 0,009 M. A força iônica do $MgSO_4$ 0,025 F não é 0,10 M, mas sim 0,065 M. Para o $La_2(SO_4)_3$ a 0,025 F, 96% do íon metálico são encontrados na forma do par iônico $LaSO_4^+$.

Percentagem de íon metálico ligado como par iônico em solução 0,025 F*

M\L	Cl^-	SO_4^{2-}
Na^+	0,6%	4%
Mg^{2+}	8%	35%
La^{3+}	?	96%

*O tamanho do ML foi tomado como 500 pm para calcular seu coeficiente de atividade. A constante de formação para $LaCl^{2+}$ não está disponível.

8-2 Coeficientes de Atividade

A Eq.8-1 não prevê qualquer efeito da força iônica nas reações químicas. Para se considerar o efeito da força iônica, as concentrações são trocadas pelas **atividades**:

$$\text{Atividade de C:} \quad \mathcal{A}_C = [C]\gamma_C \tag{8-4}$$

(Atividade de C; Concentração de C; Coeficiente de atividade de C)

A atividade da espécie C é a sua concentração multiplicada pelo seu **coeficiente de atividade**.* O coeficiente de atividade mede o desvio da conduta da idealidade. Se o coeficiente de atividade for 1, então a conduta será a ideal e a Eq. 8-1 estará correta.

A forma correta da constante de equilíbrio** é

$$\text{Forma geral da constante de equilíbrio:} \quad K = \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} = \frac{[C]^c\gamma_C^c[D]^d\gamma_D^d}{[A]^a\gamma_A^a[B]^b\gamma_B^b} \tag{8-5}$$

A Eq. 8-5 leva em conta o efeito da força iônica no equilíbrio químico porque os coeficientes de atividade dependem da força iônica.

Para a Reação 8-2, a constante de equilíbrio é

$$K_{ps} = \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}}\mathcal{A}_{IO_3^-}^2 = [Hg_2^{2+}]\gamma_{Hg_2^{2+}}[IO_3^-]^2\gamma_{IO_3^-}^2$$

Se as concentrações de Hg_2^{2+} e IO_3^- *aumentarem* com o aumento da força iônica, os coeficientes de atividade devem *diminuir* com o aumento da força iônica.

Em valores baixos de força iônica, os coeficientes de atividade se aproximam da unidade, e a constante de equilíbrio termodinâmico (Eq. 8-5) se aproxima da constante de equilíbrio de "concentração" (Eq. 8-1). Uma forma de medir uma constante de equilíbrio termodinâmico é medir a razão da concentração (Eq. 8-1) em forças iônicas sucessivamente menores e depois extrapolar para a força iônica zero. Muito comumente, as constantes de equilíbrio tabuladas não são as constantes termodinâmicas verdadeiras, e sim a razão da concentração (Eq. 8-1) medida em determinadas condições.

*Não confunda os termos *atividade* e *coeficiente de atividade*.
**Esta é a constante de equilíbrio "real".

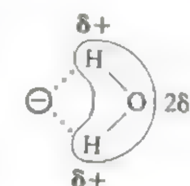
Coeficientes de Atividade dos Íons

Considerações detalhadas do modelo de atmosfera iônica induzem à **equação de Debye-Hückel estendida**, relacionando os coeficientes de atividade com a força iônica:

$$\text{Equação estendida de Debye-Hückel:} \quad \log \gamma = \frac{-0{,}51z^2\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)} \quad (\text{a } 25°C) \tag{8-6}$$

Na Eq. 8-6, γ é o coeficiente de atividade de um íon de carga $\pm z$ e tamanho α (picômetros, pm; = 10^{-12}) em uma solução aquosa de força iônica μ. A equação funciona razoavelmente bem para $\mu \leq 0{,}1$ M.

O valor de α é o **raio de hidratação** efetivo do íon e suas moléculas de água firmemente ligadas. Os íons pequenos e altamente carregados se ligam às moléculas do solvente mais firmemente e possuem *maiores* raios de hidratação do que os íons maiores ou menos intensamente carregados. O F^-, por exemplo, possui um raio de hidratação maior do que o I^- (Fig. 8-3). Cada ânion atrai as moléculas do solvente principalmente pela interação eletrostática entre o íon negativo e o pólo positivo do dipolo H_2O:



A Tabela 8-1 relaciona os tamanhos e os coeficientes de atividade de vários íons. Todos os íons de mesmo tamanho (α) e carga aparecem no mesmo grupo e possuem os mesmos coeficientes de atividade. Por exemplo, os íons Ba^{2+} e succinato [$^-O_2CCH_2CH_2CO_2^-$, listado como $(CH_2CO_2^-)_2$] possuem, cada um, um raio de hidratação de 500 pm e estão relacionados entre os íons de carga = ± 2. Em solução com uma força iônica de 0,001 M, ambos os íons possuem um coeficiente de atividade de 0,868.



Fig. 8-3 Raios iônicos e de hidratação do fluoreto e do iodeto. Os íons F^- *menores* se ligam à molécula da água mais fortemente do que o I^-, logo o F^- apresenta o raio de hidratação *maior*.

Tabela 8-1 Coeficientes de atividade para soluções aquosas a 25°C

Íon	Tamanho do íon (α, pm)	Força iônica (μ, M) 0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Carga = ± 1						
H^+	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$(C_6H_5)_2CHCO_2^-$, $(C_3H_7)_4N^+$	800	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
$(O_2N)_3C_6H_2O^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4CO_2^-$	700	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
Li^+, $C_6H_5CO_2^-$, $HOC_6H_4CO_2^-$, $ClC_6H_4CO_2^-$, $C_6H_5CH_2CO_2^-$, $CH_2{=}CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_2CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3CH_2)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$	600	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
$Cl_2CHCO_2^-$, $Cl_3CCO_2^-$, $(CH_3CH_2)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^+$	500	0,964	0,928	0,904	0,83	0,79
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$, $CH_3CO_2^-$, $ClCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$, $H_2NCH_2CO_2^-$	450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
$^+H_3NCH_2CO_2H$, $(CH_3)_3NH^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$	400	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, HCO_2^-, H_2citrato$^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Carga = ± 2						
Mg^{2+}, Be^{2+}	800	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
$CH_2(CH_2CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CH_2CO_2^-)_2$	700	0,872	0,755	0,685	0,50	0,425
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, $C_6H_4(CO_2^-)_2$, $H_2C(CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CO_2^-)_2$	600	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, $H_2C(CO_2^-)_2$, $(CH_2CO_2^-)_2$, $(CHOHCO_2^-)_2$	500	0,868	0,744	0,67	0,465	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Hcitrato^{2-}	450	0,867	0,742	0,665	0,455	0,37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
Carga = ± 3						
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, lantanídeos[a]	900	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
citrato^{3-}	500	0,728	0,51	0,405	0,18	0,115
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$	400	0,725	0,505	0,395	0,16	0,095
Carga = ± 4						
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1 100	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	500	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

a. Lantanídeos são os elementos 57-71 na tabela periódica.
FONTE: J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675.

Efeito da Força Iônica, da Carga do Íon e do Tamanho do Íon no Coeficiente de Atividade

Ao longo da faixa de forças iônicas de 0 a 0,1 M, o efeito de cada variável nos coeficientes de atividade é dado a seguir:

1. Com o aumento da força iônica, o coeficiente de atividade diminui (Fig. 8-4). O coeficiente de atividade (γ) se aproxima da unidade quando a força iônica (μ) se aproxima de 0.
2. Com o aumento da carga do íon, aumenta o desvio da unidade de seu coeficiente de atividade. As correções na atividade são muito mais importantes para um íon com carga ±3 do que para um com carga ±1 (Fig. 8-4). Note que os coeficientes de atividade na Tabela 8-1 dependem da magnitude da carga, mas não de seu sinal.
3. Quanto menor o raio de hidratação do íon, mais importante se tornam os efeitos da atividade.

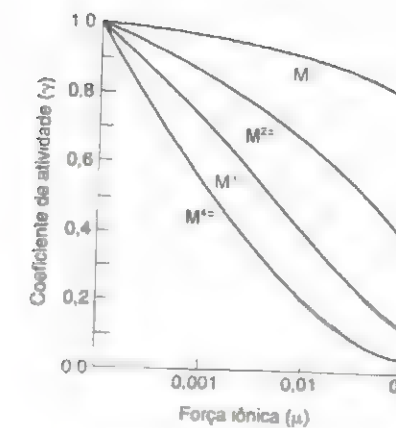


Fig. 8-4 Coeficientes de atividade para diferentes íons carregados com um raio de hidratação constante de 500 pm. Em força iônica igual a 0, $\gamma = 1$. Quanto maior a carga do íon, mais rapidamente diminui γ com o aumento da força iônica. Note que a abscissa é logarítmica.

EXEMPLO Utilizando a Tabela 8-1

Calcule o coeficiente de atividade do Hg_2^{2+} numa solução $Hg_2(NO_3)_2$ 3,3 mM.

SOLUÇÃO A força iônica é

$$\mu = \frac{1}{2}\{[Hg_2^{2+}]\cdot 2^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$$

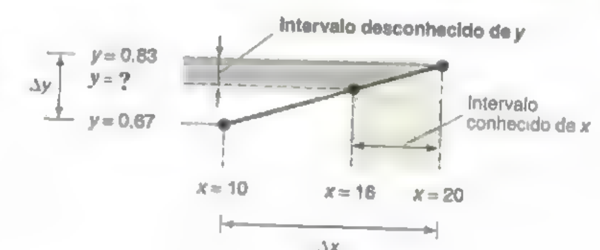
$$= \frac{1}{2}\{(0{,}0033)\cdot 4 + (0{,}0066)\cdot 1\} = 0{,}010\ M$$

Na Tabela 8-1, Hg_2^{2+} está relacionado com carga ±2 e possui um tamanho de 400 pm. Assim, $\gamma = 0{,}660$ quando $\mu = 0{,}010$ M.

Como Interpolar

Se você precisa encontrar um coeficiente de atividade para uma força iônica que está entre os valores da Tabela 8-1, você pode usar a Eq. 8-6. Alternativamente, na ausência de uma planilha eletrônica, é normalmente mais fácil interpolar do que usar a Eq. 8-6. Numa *interpolação* linear*, supomos que os valores entre duas entradas da tabela se situam numa linha reta. Por exemplo, considere uma tabela na qual $y = 0{,}67$ quando $x = 10$ e $y = 0{,}83$ quando $x = 20$. Qual será o valor de y quando $x = 16$?

valor de x:	10	16	20
valor de y:	0,67	?	0,83



Para interpolar um valor de y, podemos construir uma proporção:**

$$\textit{Interpolação:}\quad \frac{\text{intervalo desconhecido de } y}{\Delta y} = \frac{\text{intervalo conhecido de } x}{\Delta x}$$

$$\frac{0{,}83 - y}{0{,}83 - 0{,}67} = \frac{20 - 16}{20 - 10} \qquad (8\text{-}7)$$

$$\Rightarrow \quad y = 0{,}76_6$$

Para $x = 16$, nossa estimativa de y é $0{,}76_6$.

**Interpolação* é a estimativa de um número que fica *entre* dois valores em uma tabela. A estimativa de um número que fica *além* dos valores em uma tabela chama-se *extrapolação*.

**Este cálculo equivale a dizer: "Como 16 é 60% da distância de 10 a 20, então o valor de y deverá ser 60% da distância de 0,67 a 0,83."

EXEMPLO Interpolando os Coeficientes de Atividade

Calcule o coeficiente de atividade de H^+ quando $\mu = 0{,}025$ M.

SOLUÇÃO H^+ está na primeira linha da Tabela 8-1.

	$\mu = 0{,}01$	0,025	0,05
Para H^+:	$\gamma = 0{,}914$	?	0,86

A interpolação linear é construída da seguinte forma:

$$\frac{\text{intervalo desconhecido de } \gamma}{\Delta\gamma} = \frac{\text{intervalo conhecido de } \mu}{\Delta\mu}$$

$$\frac{0{,}86 - \gamma}{0{,}86 - 0{,}914} = \frac{0{,}05 - 0{,}025}{0{,}05 - 0{,}01}$$

$$\Rightarrow \quad \gamma = 0{,}89_4$$

OUTRA SOLUÇÃO Um cálculo mais correto e um pouco mais tedioso utiliza a Eq. 8-6, com o raio de hidratação $\alpha = 900$ pm listado para o H^+ na Tabela 8-1:

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{(-0{,}51)(1^2)\sqrt{0{,}025}}{1 + (900\sqrt{0{,}025}/305)} = -0{,}054_{98}$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0{,}054_{98}} = 0{,}88_1$$

A diferença entre esse valor calculado e o valor interpolado é menor que 2%. A Eq. 8-6 é fácil de ser efetuada numa planilha eletrônica.

Coeficientes de Atividade de Compostos Não-iônicos

Moléculas neutras, como o benzeno e o ácido acético, não possuem atmosfera iônica, porque não possuem carga. Para uma boa aproximação, seus coeficientes de atividade são unitários quando a força iônica é menor do que 0,1 M. Neste livro, admitiremos $\gamma = 1$ para todas as moléculas neutras. Ou seja, *a atividade de uma molécula neutra será considerada igual à sua concentração.**

Para gases tais como H_2, a atividade é escrita

$$\mathcal{A}_{H_2} = P_{H_2}\gamma_{H_2}$$

onde P_{H_2} é a pressão em atmosferas. A atividade de um gás é chamada de sua *fugacidade*, e o coeficiente de atividade é chamado *coeficiente de fugacidade*. O desvio de comportamento de um gás da lei dos gases ideais resulta num desvio do coeficiente de fugacidade da unidade. Para a maioria dos gases em ou abaixo de 1 atm, $\gamma \approx 1$. Portanto, para todos os gases, *iremos designar* $\mathcal{A} = P$ (atm).**

Forças Iônicas Altas

A Eq. 8-6 de Debye-Hückel estendida prevê que o coeficiente de atividade, γ, diminuirá com o aumento da força iônica, μ. De fato, acima de uma força iônica de aproximadamente 1 M, a maioria dos coeficientes de atividade aumenta, como mostrado para o H^+ em soluções de $NaClO_4$ na Fig. 8-5. Não é de surpreender o fato de os coeficientes de atividade em soluções concentradas de sais não serem os mesmos que os de uma solução aquosa diluída. O "solvente" não é mais apenas H_2O, mas sim uma mistura de H_2O e $NaClO_4$. Daqui em diante, limitaremos nossa atenção a soluções aquosas diluídas nas quais se aplica a Eq. 8-6.

8-3 Utilizando os Coeficientes de Atividade

Esta seção apresenta três exemplos que ilustram o uso apropriado dos coeficientes de atividade em cálculos de equilíbrio. A norma geral é comum: *Escreva cada constante de equilíbrio com as atividades no lugar das concentrações. Utilize a força iônica da solução para encontrar os valores corretos dos coeficientes de atividade.*

Um Simples Problema de Solubilidade

No primeiro exemplo, iremos calcular a concentração de Ca^{2+} numa solução de $NaClO_4$ 0,050 M saturada com CaF_2. O equilíbrio pertinente é



$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad K_{ps} = 3{,}9 \times 10^{-11} \qquad (8\text{-}8)$$

*Para espécies neutras, $\mathcal{A}_C = [C]$.
**Para gases, $\mathcal{A} \approx P$ (atm).

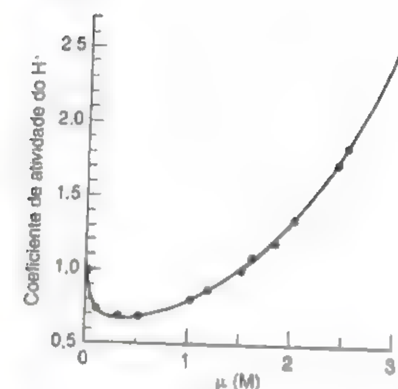


Fig. 8-5 Coeficiente de atividade de H^+ em soluções contendo $HClO_4$ a 0,0100 M e quantidades variáveis de $NaClO_4$. [Dados extraídos de L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C. B. Melios e J. O. Tognolli, *Talanta*, **43, 1689-1695, 1996**.] A fonte abalizada para soluções eletrolíticas é H. S. Harned e B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (Nova York: Reinhold, ed. 1958).

A expressão do equilíbrio é montada com o auxílio de uma pequena tabela:

	$CaF_2(s)$ $\rightleftharpoons$	Ca^{2+} +	$2F^-$
Concentração inicial	sólido	0	0
Concentração final	sólido	x	$2x$

$$K = \mathcal{A}_{Ca^{2+}}\mathcal{A}_{F^-}^2 = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma_{F^-}^2$$
$$= [x]\gamma_{Ca^{2+}}[2x]^2\gamma_{F^-}^2 \qquad (8\text{-}9)$$

Para encontrar os valores de γ para empregar na Eq. 8-9, precisamos calcular a força iônica. A força iônica é resultante do $NaClO_4$ dissolvido *e* do CaF_2 dissolvido. Contudo, o K_{ps} para o CaF_2 é pequeno, por isso começamos considerando que a contribuição do CaF_2 para a força iônica será desprezível. A força iônica de uma solução de $NaClO_4$ a 0,050 M é 0,050 M. Para $\mu = 0{,}0500$ M na Tabela 8-1, encontramos $\gamma_{Ca^{2+}} = 0{,}485$ e $\gamma_{F^-} = 0{,}81$. Substituindo na Eq. 8-9 temos*

$$3{,}9 \times 10^{-11} = [x](0{,}485)[2x]^2(0{,}81)^2$$
$$x = [Ca^{2+}] = 3{,}1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Nossa suposição estava correta; a contribuição do CaF_2 para a força iônica ($3 \times 3{,}1 \times 10^{-4} = 9{,}3 \times 10^{-4}$ M) é desprezível comparada com a força iônica da solução de $NaClO_4$ a 0,050 M.

Questão Qual é o valor de μ, incluindo a contribuição de CaF_2?

O Efeito do Íon Comum

Agora, vamos calcular a concentração de Ca^{2+} numa solução de NaF 0,050 M saturada com CaF_2. A força iônica é novamente 0,050 M, desta vez da solução de NaF.

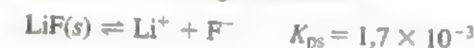
	$CaF_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	$2F^-$
Concentração inicial	sólido		0		0,050
Concentração final	sólido		x		$2x$ + 0,050

Considerando que $2x << 0{,}050$, resolvemos o problema da seguinte maneira:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma_{F^-}^2$$
$$3{,}9 \times 10^{-11} = (x)(0{,}485)(0{,}050)^2(0{,}81)^2$$
$$x = [Ca^{2+}] = 4{,}9 \times 10^{-8}$$

Um Problema que Requer uma Solução Iterativa

Como exemplo final, calculamos a solubilidade do LiF em água destilada:



$$LiF(s) \rightleftharpoons Li^+ + F^- \qquad K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-3}$$

*Note que tanto $[F^-]$ quanto γ_{F^-} são ao quadrado.

A força iônica é determinada pela concentração de LiF dissolvido na solução. Não sabemos no entanto quanto é a concentração. Como primeira aproximação, podemos calcular as concentrações de Li^+ e F^- desprezando os coeficientes de atividade. Chamando x_1 de nossa primeira aproximação para $[Li^+]$ (e $[F^-]$), podemos escrever

$$K_{ps} \approx [Li^+][F^-] = x_1^2 \quad \Rightarrow \quad x_1 = [Li^+] = [F^-] = 0{,}041$$

Para uma segunda aproximação, supomos que $\mu = 0{,}041$ M, que é o resultado de nossa primeira aproximação. A interpolação na Tabela 8-1 fornece $\gamma_{Li^+} = 0{,}851$ e $\gamma_{F^-} = 0{,}830$ para $\mu = 0{,}041$ M. Colocando esses valores dentro da expressão para K_{ps}, temos

$$K_{ps} = [Li^+]\gamma_{Li^+}[F^-]\gamma_{F^-}$$

$$= [x_2](0{,}851)[x_2](0{,}830) \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0{,}049 \text{ M}$$

Como terceira aproximação, supomos que $\mu = 0{,}049$ M. Utilizando essa nova força iônica para encontrar os novos valores dos coeficientes de atividade na Tabela 8-1, temos

$$K_{ps} = [x_3](0{,}837)[x_3](0{,}812) \quad \Rightarrow \quad x_3 = 0{,}050 \text{ M}$$

Utilizando $\mu = 0{,}050$ M, obtemos a quarta aproximação:

$$K_{ps} = [x_4](0{,}835)[x_4](0{,}81) \quad \Rightarrow \quad x_4 = 0{,}050 \text{ M}$$

A quarta resposta é igual à terceira resposta. Alcançamos um resultado lógico, que, portanto, deve estar correto.**

8-4 pH Revisitado

A definição de pH dada no Cap. 6, $pH \approx -\log[H^+]$, não está correta. A definição real é

$$\mathbf{pH} = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} \qquad (8\text{-}10)$$

Quando medimos o pH com um aparelho medidor de pH, estamos medindo o logaritmo negativo da *atividade* do íon hidrogênio e não sua concentração.

EXEMPLO pH da Água Pura a 25°C

Vamos calcular o pH da água pura utilizando corretamente os coeficientes de atividade.

SOLUÇÃO O equilíbrio pertinente é



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad (8\text{-}11)$$

$$K_w = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \qquad (8\text{-}12)$$

A estequiometria nos mostra que H^+ e OH^- são produzidos numa razão molar 1:1, de modo que suas concentrações devem ser iguais. Chamando cada concentração de x, podemos escrever

$$K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} = (x)\gamma_{H^+}(x)\gamma_{OH^-}$$

A força iônica da água pura, porém, é tão pequena que é razoável supor que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$. Utilizando esses valores nas equações anteriores temos

$$1{,}0 \times 10^{-14} = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

As concentrações de H^+ e OH^- são $1{,}0 \times 10^{-7}$ M. Suas atividades também são $1{,}0 \times 10^{-7}$ porque cada coeficiente de atividade é muito próximo de 1,00. O pH é

$$pH = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}00) = 7{,}00$$

EXEMPLO pH da Água Contendo um Sal

Vamos agora calcular o pH da água contendo KCl 0,10 M a 25°C.

SOLUÇÃO A Reação 8-11 nos mostra que $[H^+] = [OH^-]$. Contudo, os coeficientes de atividade na Eq. 8-12 não são iguais. A força iônica de uma solução de KCl a 0,10 M é 0,10 M. Os coeficientes de atividade do H^+ e do OH^- na Tabela 8-1 são 0,83 e 0,76, respectivamente, quando a força iônica é de 0,10 M. Colocando esses valores dentro da Eq. 8-12 temos

*Este é um método de *aproximações sucessivas*. Cada ciclo de cálculos é chamado de uma *iteração*.

**Com a dissolução do LiF, a força iônica aumenta e sua própria solubilidade aumenta.

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$$

$$1{,}0 \times 10^{-14} = (x)(0{,}83)(x)(0{,}76)$$

$$x = 1{,}26 \times 10^{-7} \text{ M}$$

As concentrações de H^+ e OH^- são iguais e ambas são maiores que $1{,}0 \times 10^{-7}$ M. As atividades de H^+ e OH^- não são iguais nessa solução:

$$\mathcal{A}_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+} = (1{,}26 \times 10^{-7})(0{,}83) = 1{,}05 \times 10^{-7}$$

$$\mathcal{A}_{OH^-} = [OH^-]\gamma_{OH^-} = (1{,}26 \times 10^{-7})(0{,}76) = 0{,}96 \times 10^{-7}$$

Finalmente, calculamos o pH:

$$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log(1{,}05 \times 10^{-7}) = 6{,}98$$

Esses dois exemplos mostram que o pH da água muda de 7,00 para 6,98 quando adicionamos KCl a 0,10 M. O KCl não é um ácido e nem uma base. A pequena mudança no pH ocorre porque o KCl afeta as atividades do H^+ e do OH^-. O pH muda 0,02 unidade dentro do limite de exatidão das medidas de pH, e isso raramente é importante. Entretanto, a *concentração* de H^+ na solução de KCl 0,10 M (1,26 × 10 M) é 26% maior do que a concentração de H^+ na água pura (1,00 × 10^{-7} M).

Termos para Compreensão

atividade	equação de Debye-Hückel estendida	fugacidade	pH
atmosfera iônica	força iônica	matriz	raio de hidratação
coeficiente de atividade			

Resumo

A constante de equilíbrio termodinâmico verdadeira para a reação $aA \pm bB \rightleftharpoons cC + dD$ é $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / (\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b)$, onde $\mathcal{A}_i$ é a atividade da i-ésima espécie. A atividade é o produto da concentração (c) e do coeficiente de atividade (γ): $\mathcal{A}_i = c_i\gamma_i$. Para compostos não-iônicos e gases, $\gamma_i = 1$. Para espécies iônicas, o coeficiente de atividade depende da força iônica, definida como $\mu = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$ onde z_i é a carga de um íon. O coeficiente de atividade diminui com o aumento da força iônica, pelo menos para forças iônicas baixas (≤0,1 M). A dimensão da dissociação de compostos iônicos aumenta com a força iônica porque a atmosfera iônica de cada íon diminui a atração de um íon pelo outro. Você deve estar apto a realizar cálculos de equilíbrio com atividades em vez de concentrações. Você deve estar apto a estimar os coeficientes de atividade por interpolação na Tabela 8-1. O pH é realmente definido em termos da atividade do H^+, e não pela concentração: $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+}$.

Exercícios

8-A. Admitindo a dissociação completa dos sais, calcule a força iônica de (a) uma solução 0,2 mM de KNO_3; (b) uma solução 0,2 mM de Cs_2CrO_4; (c) uma solução 0,2 mM de $MgCl_2$ mais $AlCl_3$ 0,3 mM.

8-B. Encontre a atividade (e não o coeficiente de atividade) do íon $(C_3H_7)_4N^+$ (tetrapropilamônio) numa solução contendo $(C_3H_7)_4N^+Br^-$ 0,0050 M mais $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 0,0050 M.

8-C. Utilizando as atividades, encontre a solubilidade do AgSCN (moles de Ag^+/L) em (a) solução de KNO_3 a 0,060 M e (b) solução de KSCN a 0,060 M.

8-D. Utilizando as atividades, encontre a concentração de OH^- numa solução de $NaClO_4$ a 0,075 M saturada com $Mn(OH)_2$.

8-E. Utilizando as atividades corretamente, calcule o pH e a concentração de H^+ na água pura contendo LiBr a 0,050 M a 25°C.

8-F. 40,0 mL de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ a 0,0400 M foram titulados com 60,0 mL de KI a 0,100 M, precipitando Hg_2I_2 ($K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-28}$).

(a) Qual o volume de KI necessário para se alcançar o ponto de equivalência?

(b) Calcule a força iônica da solução quando 60,0 mL de KI são adicionados.

(c) Sem ignorar a atividade, calcule pHg_2^{2+} ($= -\log \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}}$) quando 60,0 mL de KI são adicionados.

Problemas

Força Iônica

8-1. Explique por que a solubilidade de um composto iônico aumenta com o aumento da força iônica da solução (pelo menos até 0,5 M).

8-2. Que afirmações são verdadeiras: Na faixa de força iônica de 0–0,1 M, os coeficientes de atividade diminuem com (a) o aumento da força iônica; (b) o aumento da carga iônica; (c) a diminuição do raio de hidratação.

8-3. Calcule a força iônica das soluções de (a) KOH a 0,0087 M e (b) $La(IO_3)_3$ a 0,0002 M (considerando a completa dissociação nessas baixas concentrações).

Coeficientes de Atividade

8-4. Explique as seguintes observações:
(a) O Mg^{2+} possui raio de hidratação maior do que Ba^{2+}.
(b) O raio de hidratação decresce na ordem $Sn^{4+} > In^{3+} > Cd^{2+} > Rb^{+}$.
(c) O H^{+} possui um raio de hidratação de 900 pm, enquanto o do OH^{-} é de 350 pm.

8-5. Encontre o coeficiente de atividade de cada íon na força iônica indicada:
(a) SO_4^{2-} ($\mu = 0{,}01$ M)
(b) Sc^{3+} ($\mu = 0{,}005$ M)
(c) Eu^{3+} ($\mu = 0{,}1$ M)
(d) $(CH_3CH_2)_3NH^{+}$ ($\mu = 0{,}05$ M)

8-6. Utilize a interpolação na Tabela 8-1 para encontrar o coeficiente de atividade do H^{+} quando $\mu = 0{,}030$ M.

8-7. Calcule o coeficiente de atividade do Zn^{2+} quando $\mu = 0{,}083$ M usando **(a)** a Eq. 8-6; **(b)** a interpolação linear com a Tabela 8-1.

8-8. Calcule o coeficiente de atividade do Al^{3+} quando $\mu = 0{,}083$ M pela interpolação linear na Tabela 8-1.

8-9. A constante de equilíbrio para a dissolução em água de um composto não-iônico, como o éter dietílico ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$), pode ser escrita.



$$\text{éter}(l) \rightleftharpoons \text{éter}(aq) \qquad K = [\text{éter}(aq)]\gamma_{\text{éter}}$$

Em baixa força iônica, $\gamma \approx 1$ para todos os compostos não-iônicos. Em alta força iônica, o éter e a maioria das outras moléculas neutras podem ser *retirados* da solução aquosa. Ou seja, quando uma concentração alta (geralmente > 1 M) de um sal como o NaCl é adicionada a uma solução aquosa, as moléculas neutras geralmente tornam-se *menos* solúveis. O coeficiente de atividade, $\gamma_{\text{éter}}$, aumenta ou diminui em força iônica alta?

8-10. A forma dependente da temperatura da equação de Debye-Hückel estendida 8-6 é

$$\log \gamma = \frac{(-1{,}825 \times 10^6)(\epsilon T)^{-3/2} z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}\,/\,(2{,}00\sqrt{\epsilon T})}$$

onde ϵ é a constante dielétrica[3] adimensional da água, T é a temperatura em kelvin, z é a carga do íon de interesse, μ é a força iônica da solução (mol/L) e α é o tamanho do íon em picômetros. A dependência de ϵ em relação à temperatura é dada por

$$\epsilon = 79{,}755e^{(-4{,}6 \times 10^{-3})(T - 293{,}15)}$$

Calcule o coeficiente de atividade do SO_4^{2-} a 50,00°C quando $\mu = 0{,}100$ M. Compare seu valor com o da Tabela 8-1.

8-11. *Equação de Debye-Hückel estendida.* Utilize a Eq. 8-6 para calcular o coeficiente de atividade (γ) como função da força iônica (μ) para valores de μ = 0,0001; 0,0003; 0,001; 0,003; 0,01; 0,03 e 0,1 M.
(a) Para uma carga iônica de ±1 e um tamanho de α = 400 pm, monte uma tabela de γ (= 10^(log γ)) para cada valor de μ.
(b) Repita o procedimento para as cargas iônicas de ±2, ±3 e ±4.
(c) Utilize um programa gráfico para plotar γ versus log μ. Seu gráfico deverá ser semelhante ao da Fig. 8-4.

Usando os Coeficientes de Atividade

8-12. Calcule a solubilidade do Hg_2^{2+} em soluções saturadas de Hg_2Br_2 em **(a)** KNO_3 a 0,00100 M; **(b)** KNO_3 a 0,0100 M; **(c)** KNO_3 a 0,100 M.

8-13. Encontre a concentração de Ba^{2+} em uma solução de $(CH_3)_4NIO_3$ a 0,100 M saturada com $Ba(IO_3)_2$.

8-14. Calcule a concentração de Pb^{2+} em uma solução saturada de PbF_2 em água.

8-15. **(a)** Utilizando K_{ps} para o $CaSO_4$, calcule a concentração de Ca^{2+} dissolvido em uma solução aquosa saturada de $CaSO_4$.
(b) A concentração total observada de cálcio dissolvido é 15-19 mM. Explique.

8-16. *Encontrando a solubilidade por iteração.* Utilize uma planilha eletrônica para calcular a solubilidade do LiF em água, como descrito na Seção 8-3. O produto de solubilidade é $K_{ps} = 0{,}0017 = [Li^+]\gamma_{Li^+}[F^-]\gamma_{F^-}$. O problema é que, como você não conhece a força iônica, então não pode achar os coeficientes de atividade. Inicialmente, leve a força iônica a 0 e utilize ciclos sucessivos de cálculo (iterações) para encontrar a solução correta.
(a) Construa uma planilha eletrônica como a da figura a seguir, na qual é dada à força iônica na célula B4 o valor inicial de 0. As fórmulas para os coeficientes de atividade nas células A10 e A12 são provenientes da equação de Debye-Hückel estendida. A fórmula na célula C2 é resultante da resolução da equação de solubilidade $[Li^+] = [F^-] = \sqrt{K_{ps}/\gamma_{Li^+}\gamma_{F^-}}$. Como um valor de 0 na célula B4, sua planilha deve calcular os valores de 1 nas células A10 e A12 e a solubilidade de 0,04123 M na célula C4.
(b) Como a força iônica de um eletrólito 1:1 é igual à concentração, copie o valor de 0,04123 para a célula B4. Isto produzirá novos valores para os coeficientes de atividade nas células A10 e A12 e uma nova solubilidade na célula C4. Copie a nova concentração da célula C4 para a célula B4 e repita esse procedimento quantas vezes for necessário até você ter uma resposta constante na casa decimal que desejar.

	A	B	C
1	Planilha eletrônica para o cálculo iterativo da solubilidade do LiF		
2			
3	Tamanho (pm) do Li+ =	Força iônica	x = [Li+] = [F-]
4	600	0,00000	0,04123
5	Tamanho (pm) do F- =		
6	350		
7	Kps =		
8	0,0017		
9	Coef. de atividade (Li+) =		
10	1,000		
11	Coef. de atividade (F-) =		
12	1,000		
13			
14	Fórmulas usadas:		
15	A10 = 10^((-0,51)*Sqrt(B4)/(1+(A4*Sqrt(B4)/305)))		
16	A12 = 10^((-0,51)*Sqrt(B4)/(1+(A6*Sqrt(B4)/305)))		
17	C4 = Sqrt(A8/(A10*A12))		

Planilha eletrônica para o Problema 8-16.

8-17. *Mais solubilidade por iteração.* Utilize o procedimento do Problema 8-16 para encontrar a solubilidade do $Ca(OH)_2$ em água destilada. A reação de equilíbrio é $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$, para a qual $K_{ps} = 6{,}5 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[OH^-]^2\gamma_{OH^-}^2$. A relação entre a força iônica e $[Ca^{2+}]$ é $\mu = 3[Ca^{2+}]$, porque estamos lidando com um eletrólito 2:1.

8-18. 50,0 mL de uma solução de $Na_3[Co(CN)_6]$ a 0,0100 M foram tratados com uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ a 0,0100 M para precipitar $(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$. Utilizando os coeficientes de atividade, encontre $pCo(CN)_6$ quando foram adicionados 90,0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$.

pH Revisitado

8-19. Encontre o coeficiente de atividade do H^+ em uma solução contendo HCl a 0,010 M mais $KClO_4$ a 0,040 M. Qual é o pH da solução?

8-20. Utilizando corretamente as atividades, calcule o pH de uma solução contendo NaOH a 0,010 M mais $LiNO_3$ a 0,0120 M. Qual seria o pH se você desprezasse as atividades?

Juntando as Peças

8-21. (*Cuidado:* Este é um problema muito longo, que será melhor se for feito em um grupo de cinco pessoas, cada qual completando uma linha da tabela.) Um eletrodo íon-seletivo para fluoreto responde para a atividade de fluoreto ($\mathcal{A}_{F^-}$) da seguinte maneira a 25°C:

$$\text{potencial(mV)} = \text{constante} - 59{,}16 \log \mathcal{A}_{F^-}$$

(O eletrodo perde sua resposta linear para log $\mathcal{A}_{F^-}$ abaixo de $\mathcal{A}_{F^-} = 10^{-6}$.) A constante depende do eletrodo de referência usado junto com o eletrodo de fluoreto. 20,00 mL de uma solução contendo NaF a 0,0600 M foram titulados com uma solução de $La(NO_3)_3$ a 0,0200 M para precipitar LaF_3. Preencha a tabela a seguir e faça a curva de titulação esperada, considerando que a constante é −20,0 mV.

$La(NO_3)_3$ (mL)	Força iônica (M)	$[F^-]$ (M)	γ_{F^-}	Potencial (mV)
0	0,0600	0,0600	0,80	58,0
5,00				
10,00				
19,00				
20,00				
22,00				

Se você usar uma planilha eletrônica para este exercício, calcule o coeficiente de atividade com a equação de Debye-Hückel estendida e calcule muito mais pontos. (Você pode olhar os resultados de uma titulação similar para comparar com seus cálculos.[4])

8-22. *Propagação da incerteza na exponenciação.* Uma equação empírica para coeficientes de atividade em forças iônicas maior que 0,1 M é

$$\log \gamma = \frac{-A\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + C\mu$$

onde γ é o coeficiente de atividade, μ é a força iônica, e A, B e C são constantes características de uma solução particular. Os coeficientes para o Cu^{2+} medidos com um eletrodo íon-seletivo são descritos pelos parâmetros $A = 3{,}23\ (\pm 0{,}32)$, $B = 2{,}57\ (\pm 0{,}32)$ e $C = 0{,}198\ (\pm 0{,}012)$.[5]
(a) Ignorando as incertezas em A, B e C, calcule o coeficiente de atividade do Cu^{2+} nas seguintes forças iônicas: 0,001; 0,01; 0,1, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 M. Faça um gráfico de γ versus μ e compare os seus valores de γ com os da Tabela 8-1.
(b) Encontre a incerteza em γ quando $\mu = 0{,}1$ M.

Notas e Referências

1. D. R. Driscol, *J. Chem. Ed.* **1979**, *56*, 603. Um experimento (ou demonstração) idealizado com o efeito da força iônica na reação ácida de dissociação do verde-de-bromocresol pode ser encontrado em J. A. Bell (ed.), *Chemical Principles in Practice* (Reading, MA: Addison-Wesley, 1967), pp. 105-108; e em R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.* **1963**, *40*, 252.

2. S. J. Hawkes, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 421.

3. A *constante dielétrica* mede quão bem um solvente pode separar íons de carga opostas. A força de atração (em newtons) entre dois íons de carga q_1 e q_2 (em coulombs) separados por uma distância r (em metros) é

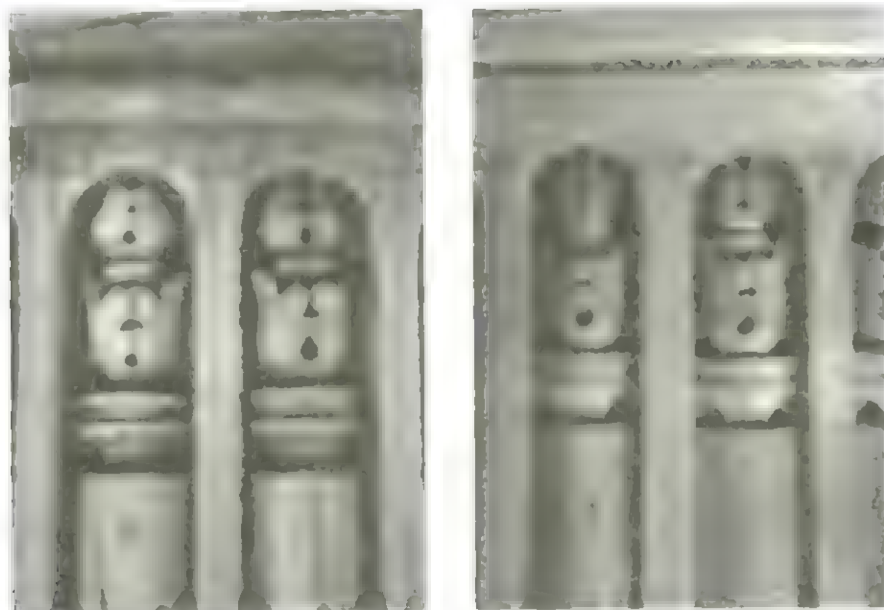
$$\text{força} = -(8{,}988 \times 10^9)\frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

onde ϵ é a constante dielétrica (adimensional). Quanto maior o valor de ϵ, menor a atração entre os íons. A água, com $\epsilon \approx 80$, separa íons muito bem. O valor de ϵ para o benzeno é 2, e o valor de ϵ para o vácuo é 1.

4. M. S. Frant and J. W. Ross, Jr., *Science* **1966**, *154*, 1553.

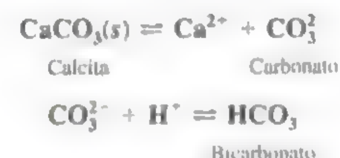
5. I. Uemasu and Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 386.

Chuva Ácida



Erosão de pedra de carbonato. A coluna da esquerda está exposta ao ar apenas internamente no monumento, mas a coluna da direita está exposta à chuva ácida, que está lentamente dissolvendo o mármore. [Cortesia P. A. Bardecker, U.S. Geological Survey.]

O calcário e o mármore são importantes materiais de construção cujo principal constituinte é a calcita, uma forma cristalina comum do carbonato de cálcio. Esse mineral não é muito solúvel em solução neutra ou básica ($K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$), mas se dissolve em solução ácida em virtude de dois *equilíbrios acoplados*, nos quais o produto de uma reação é um reagente na reação seguinte:



$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-}$$

O carbonato produzido na primeira reação é protonado para formar bicarbonato na segunda reação. O princípio de Le Châtelier nos diz que, se removermos o produto da primeira reação, deslocaremos a reação para a direita, tornando a calcita mais solúvel.

A erosão causada pela chuva ácida (Boxe 15-1) é um problema cada vez mais importante. Este capítulo introduz as ferramentas para se entenderem as interações entre equilíbrios acoplados em sistemas químicos.

CAPÍTULO 9

Tratamento Sistemático do Equilíbrio

O estudo do equilíbrio químico provê a base para a maioria das técnicas em química analítica, como titulações e cromatografia, e para aplicação da química a outras disciplinas, como geologia e biologia. Vários sistemas químicos são excessivamente complexos graças a um grande número de reações e espécies envolvidas. O produto de uma reação pode ser um reagente em outra, e o balanço entre reações competidoras pode ser afetado por fatores como o pH. O efeito devastador da chuva ácida em esfinges e estátuas de mármore é um caso em que a solubilidade normalmente baixa dos minerais em água é aumentada pela acidez.

O *tratamento sistemático do equilíbrio* descrito neste capítulo nos fornece métodos para proceder com todos os tipos de equilíbrios químicos, independentemente de suas complexidades. Após colocar equações gerais, muitas vezes introduzimos condições específicas ou aproximações cuidadosas que nos permitem simplificar vários cálculos e entender a química subjacente. No entanto, agora que a planilha eletrônica é tão fácil de usar, há pouca razão para aprender métodos aproximados. Quando você dominar o tratamento sistemático de equilíbrio, será capaz de usar uma planilha eletrônica para explorar o procedimento quantitativo de sistemas complexos.

O procedimento sistemático é escrever tantas equações algébricas quantas variáveis (espécies) no problema. As equações são geradas pelo registro de todas as condições do equilíbrio químico, além dos balanços de carga e massa. Embora haja apenas um balanço de carga para uma dada solução, poderá haver vários balanços de massa diferentes.

9-1 Balanço de Carga

O **balanço de carga** é uma demonstração algébrica da eletroneutralidade. *A soma das cargas positivas é igual à soma das cargas negativas na solução.*

Suponha que uma solução contenha as seguintes espécies iônicas: H^+, OH^-, K^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. O balanço de carga é escrito como:

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \qquad (9\text{-}1)$$

Essa demonstração expressa que a contribuição de carga total pelo H^+ e K^+ é igual à magnitude da contribuição de carga por todos os ânions do lado direito da equação. *O coeficiente na frente de cada espécie é sempre igual à magnitude da carga no íon.* Essa demonstração é verdadeira porque um mol de, digamos, PO_4^{3-} contribui com três moles de carga negativa. Se $[PO_4^{3-}] = 0{,}01$ M, a carga negativa é $3[PO_4^{3-}] = 3(0{,}01) = 0{,}03$ M.

A Eq. 9-1 aparenta não estar balanceada para várias espécies. "O lado direito da equação tem muito mais carga que o lado esquerdo!", você poderia pensar. Mas você estaria errado.

Considere, por exemplo, uma solução preparada pesando-se 0,0250 mol de KH_2PO_4 e 0,0300 mol de KOH diluídos a 1,00 L. As concentrações das espécies no equilíbrio são calculadas como

$$[H^+] = 5{,}1 \times 10^{-12}\ M \qquad [H_2PO_4^-] = 1{,}3 \times 10^{-6}\ M$$
$$[K^+] = 0{,}0550\ M \qquad [HPO_4^{2-}] = 0{,}0220\ M$$
$$[OH^-] = 0{,}0020\ M \qquad [PO_4^{3-}] = 0{,}0030\ M$$

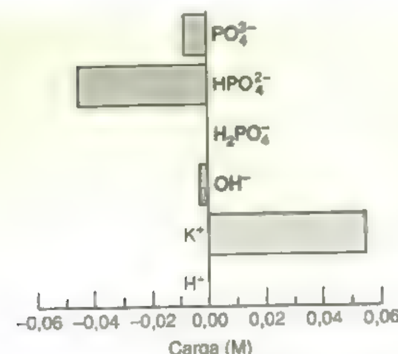


Fig. 9-1 Contribuição de carga por cada íon em 1,00 L de solução contendo 0,025 mol de KH_2PO_4 mais 0,0300 mol de KOH. A soma das cargas positivas é igual à soma das cargas negativas.

Esse cálculo, que você será capaz de fazer quando concluir os estudos de ácidos e bases, leva em conta a reação de OH^- com o $H_2PO_4^-$ para produzir HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}.

As cargas estão balanceadas? Sim, realmente. Colocando-as na Eq. 9-1, encontramos

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

$$5,1 \times 10^{-12} + 0,0550 = 0,0020 + 1,3 \times 10^{-6} + 2(0,0220) + 3(0,0030)$$

$$\mathbf{0,0550 = 0,0550}$$

O total de carga positiva é 0,0550 M, e o total de carga negativa também é 0,0550 M (Fig. 9-1). As cargas devem ser balanceadas em qualquer solução. Caso contrário, um bécher com excesso de carga positiva deslizaria, cruzando a bancada do laboratório até bater em outro bécher com excesso de carga negativa.

A forma geral do balanço de carga para qualquer reação é

$$\textit{Balanço de carga:} \quad n_1[C_1] + n_2[C_2] + \ldots = m_1[A_1] + m_2[A_2] + \ldots \qquad (9\text{-}2)$$

onde [C] é a concentração de um cátion, n é a carga do cátion, [A] é a concentração de um ânion, e m é a magnitude da carga do ânion.*

EXEMPLO Escrevendo o Balanço de Carga

Escreva o balanço de carga para uma solução contendo H_2O, H^+, OH^-, ClO_4^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, CN^-, Fe^{3+}, Mg^{2+}, CH_3OH, HCN, NH_3 e NH_4^+.

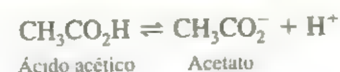
SOLUÇÃO As espécies neutras (H_2O, CH_3OH, HCN e NH_3) não contribuem com cargas, assim o balanço de carga é

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[Mg^{2+}] + [NH_4^+] = [OH^-] + [ClO_4^-] + 3[Fe(CN)_6^{3-}] + [CN^-]$$

9-2 Balanço de Massa

O **balanço de massa**, também chamado de *balanço de substância*, é a demonstração da conservação da matéria. O balanço de massa estabelece que *a quantidade de todas as espécies em uma solução contendo um átomo particular (ou grupo de átomos) deve ser igual à quantidade desse átomo (ou grupo) liberado da solução*. É mais fácil ver essa relação valendo-se mais dos exemplos do que de uma demonstração geral.

Suponha que uma solução é preparada pela dissolução de 0,050 mol de ácido acético em água, fornecendo um volume total de 1,00 L. O ácido acético estará parcialmente dissociado em acetato:



$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetato}}{CH_3CO_2^-} + H^+$$

*Σ [cargas positivas] = Σ [cargas negativas]. *Os coeficientes de atividade não aparecem no balanço de carga.* A contribuição de carga de 0,1 M é *exatamente* 0,1 M. Pense sobre isso.

O balanço de massa estabelece que a quantidade de ácido dissociado e não-dissociado na solução deverá ser igual à quantidade de ácido acético colocado dentro da solução.

$$\textit{Balanço de massa para o ácido acético em água:} \quad \underset{\text{O que colocamos na solução}}{0,050\ M} = \underset{\text{Produto não-dissociado}}{[CH_3CO_2H]} + \underset{\text{Produto dissociado}}{[CH_3CO_2^-]}$$

Quando um composto se dissocia várias vezes, o balanço de massa deverá incluir todos os produtos. O ácido fosfórico (H_3PO_4), por exemplo, dissocia-se em $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. O balanço de massa para a solução preparada pela dissolução de 0,0250 mol de H_3PO_4 em 1,00 L é

$$0,0250\ M = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

EXEMPLO Balanço de Massa Quando a Concentração Total É Conhecida

Escreva o balanço de massa para o K^+ e o fosfato em uma solução preparada pela mistura de 0,0250 mol de KH_2PO_4 com 0,0300 mol de KOH e diluída a 1,00 L.

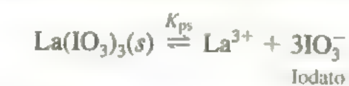
SOLUÇÃO A concentração total de K^+ é 0,0250 M + 0,0300 M, assim um balanço de massa trivial é

$$[K^+] = 0,0550\ M$$

A concentração total de *todas as formas* do fosfato é 0,0250 M, e assim o balanço de massa para o fosfato é

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,0250\ M$$

Agora considere uma solução preparada pela dissolução de $La(IO_3)_3$ em água.



$$La(IO_3)_3(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} La^{3+} + \underset{\text{Iodato}}{3IO_3^-}$$

Não sabemos quanto La^{3+} ou IO_3^- está dissolvido, mas sabemos que deverá haver três íons iodatos para cada íon lantânio dissolvido. Isto é, a concentração de iodato deve ser três vezes a concentração do lantânio. O balanço de massa é

$$[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$$

Já usamos esse tipo de relação em problemas de solubilidade. Talvez a tabela seguinte ative a sua memória:

	$La(IO_3)_3(s)$	$\rightleftharpoons$	La^{3+}	+	$3IO_3^-$
Concentração inicial	sólido		0		0
Concentração final	sólido		x		$3x$

Quando estabelecemos $[IO_3^-] = 3x$, dizemos que $[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$.

Questão Qual será o balanço de massa se os produtos forem La^{3+}, IO_3^- e o par iônico $LaIO_3^{2+}$?

Resposta:

$$3\ (\text{lantânio total}) = \text{iodato total}$$

$$3\{[La^{3+}] + [LaIO_3^{2+}]\} = [IO_3^-] + [LaIO_3^{2+}]$$

EXEMPLO Balanço de Massa Quando as Concentrações Totais São Desconhecidas

Escreva o balanço de massa para a solução saturada do sal pouco solúvel Ag_3PO_4, o qual produz PO_4^{3-} e $3Ag^+$ quando se dissolve.

SOLUÇÃO Se o fosfato em solução permanecer como $\mathbf{PO_4^{3-}}$, podemos escrever

$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}]$$

porque são produzidos três íons prata para cada íon fosfato. No entanto, o fosfato reage com a água para fornecer HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4, então o balanço de massa é

$$[Ag^+] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$$

Isto é, o número de átomos de Ag^+ deve ser igual a três vezes o número total de átomos de fósforo, independentemente de quantas espécies contêm fósforo.

O Boxe 9-1 ilustra a operação de um balanço de massa em águas naturais.

9-3 Tratamento Sistemático do Equilíbrio

Agora que consideramos os balanços de carga e massa, estamos prontos para o tratamento sistemático do equilíbrio.[1] A prescrição geral segue essas etapas:

Etapa 1. Escreva todas as *reações apropriadas*.
Etapa 2. Escreva a equação de *balanço de carga*.
Etapa 3. Escreva as equações de *balanço de massa*. Pode haver mais de uma.
Etapa 4. Escreva a *constante de equilíbrio* para cada reação química. Essa etapa é a única em que entra o coeficiente de atividade.

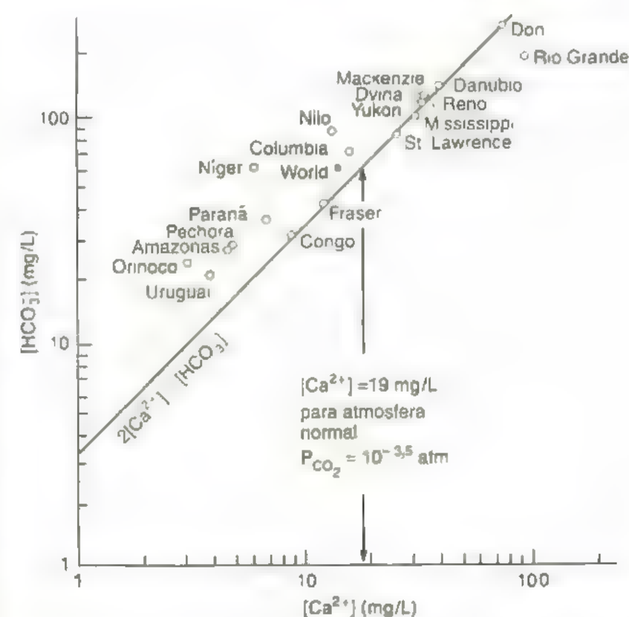
Boxe 9-1 Balanço de Massa de Carbonato de Cálcio em Rios

O Ca^{2+} é o cátion mais comum em rios e lagos. Ele vem da dissolução do mineral calcita pela ação do CO_2 para produzir 2 moles de HCO_3^- para cada mol de Ca^{2+}:



$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3(s)} + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons \mathbf{Ca^{2+}} + \underset{\text{Bicarbonato}}{\mathbf{2HCO_3^-}} \qquad \text{(A)}$$

Próximo ao pH neutro, a maioria do produto é bicarbonato, e não CO_3^{2-} ou H_2CO_3. O balanço de massa para a dissolução da calcita é portanto $[HCO_3^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. Na verdade, medidas de Ca^{2+} e HCO_3^- em vários rios obedecem a esse balanço de massa, mostrado pela linha reta no gráfico. Rios tais como o Danúbio, o Mississippi e o Congo, que ficam na linha $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$, parecem estar saturados com carbonato de cálcio. Se a água do rio estivesse em equilíbrio com o CO_2 atmosférico ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm), a concentração do Ca^{2+} deveria ser 19 mg/L (veja o Problema 9-29). Rios com mais de 19 mg de Ca^{2+} por litro possuem uma alta concentração de CO_2 dissolvido produzido pela respiração ou do influxo de lençóis-d'água com um alto conteúdo de CO_2. Rios como o Nilo, o Níger e o Amazonas, para os quais $2[Ca^{2+}] < [HCO_3^-]$, não são saturados com $CaCO_3$.



As concentrações de bicarbonato e cálcio em muitos rios se ajustam ao balanço de massa para a reação A: $[HCO_3^-] \approx 2[CA^{2+}]$. [Dados de W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3.ª ed. (Nova York: Wiley-Interscience, 1996), p. 189; e H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans* (Nova York: Wiley-Interscience, 1978).]

Etapa 5. *Conte as equações e as variáveis.* Nesse ponto, você deverá ter tantas equações quantas variáveis (espécies químicas). Se não, deverá encontrar mais equilíbrios ou fixar algumas concentrações em valores conhecidos.
Etapa 6. De qualquer maneira, *resolva* para todas as variáveis.

As Etapas 1 e 6 são o coração do problema. Supor qual equilíbrio químico existe em uma dada solução requer um bom grau de intuição química. Neste texto, geralmente você terá ajuda com a Etapa 1. A menos que saibamos todos os equilíbrios relevantes, não será possível calcular corretamente a composição da solução. Como não conhecemos todas as reações químicas, obviamente simplificamos muitos problemas de equilíbrio.

A Etapa 6 será provavelmente seu maior desafio. Com n equações envolvendo n variáveis, o problema poderá sempre ser resolvido, ao menos em princípio. Em casos mais simples, você pode fazer isso manualmente; mas para a maioria dos problemas são feitas aproximações ou é empregada uma planilha eletrônica. O tratamento sistemático do equilíbrio é mais bem entendido pelo estudo de alguns exemplos.

Um Exemplo Simples: A Ionização da Água

A dissociação da água em H^+ e OH^- ocorre em toda solução aquosa:



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ a } 25°C \qquad (9\text{-}3)$$

Vamos aplicar o tratamento sistemático de equilíbrio para achar as concentrações de H^+ e OH^- na água pura.

Etapa 1. Reações apropriadas. A única é a Reação 9-3.
Etapa 2. Balanço de carga. Os únicos íons são H^+ e OH^-, então o balanço de carga é

$$[H^+] = [OH^-] \qquad (9\text{-}4)$$

Etapa 3. Balanço de massa. Na Reação 9-3 vemos que um íon H^+ é gerado para cada OH^-. O balanço de massa é simplesmente

$$[H^+] = [OH^-]$$

o qual é o mesmo que o balanço de carga para esse sistema trivial.
Etapa 4. Constantes de equilíbrio. A única é

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (9\text{-}5)$$

Esta é a única etapa em que os coeficientes de atividade são introduzidos no problema.
Etapa 5. Conte as equações e as variáveis. Temos duas equações, 9-4 e 9-5, e duas variáveis, $[H^+]$ e $[OH^-]$.
Etapa 6. Resolva.

Agora devemos parar e decidir o que fazer em relação aos coeficientes de atividade. Mais tarde, nosso procedimento será ignorá-los, a menos que os cálculos requeiram uma exatidão determinada. Por ora, antecipamos que a força iônica da água pura será muito baixa (porque os únicos íons são pequenas quantidades de H^+ e OH^-). Portanto, é razoável supor que γ_{H^+} e γ_{OH^-} são unitários, porque $\mu \approx 0$.

Colocando a igualdade $[H^+] = [OH^-]$ na Eq. 9-5 obtém-se

$$[H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+]\cdot 1 \cdot [H^+]\cdot 1 = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

Como $[OH^-] = [H^+]$, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M também. Resolvemos o problema. Recordando, o pH é dado por

$$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(1{,}0 \times 10^{-7})(1) = 7{,}00$$

Omitiremos Usualmente os Coeficientes de Atividade

Embora seja adequado escrever todas as constantes de equilíbrio em termos de atividades, a complexidade algébrica de manipular os coeficientes de atividade pode confundir a química do problema. Nos capítulos seguintes, omitiremos os coeficientes de atividade, a menos que exista um ponto particular a ser feito. Haverá problemas ocasionais em que a atividade será usada, de modo que você não a esquecerá inteiramente. No entanto, não haverá perda na continuidade se os problemas de atividade forem omitidos.

Outro Exemplo Simples: A Solubilidade do Hg_2Cl_2

Vamos aplicar o tratamento sistemático de equilíbrio para calcular a concentração de Hg_2^{2+} em uma solução saturada de Hg_2Cl_2.

Etapa 1. Reações apropriadas. As duas reações que notamos são



$$Hg_2Cl_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Hg_2^{2+} + 2Cl^- \quad (9\text{-}6)$$



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \quad (9\text{-}7)$$

A Reação 9-7 ocorre em toda solução aquosa.

Etapa 2. Balanço de carga. Igualando as cargas positivas e negativas temos

$$[H^+] + 2[Hg_2^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (9\text{-}8)$$

Etapa 3. Balanço de massa. Há dois balanços de massa nesse sistema. Um é a demonstração trivial de que $[H^+] = [OH^-]$, porque ambos provêm apenas da ionização da água. Se houvesse outras reações envolvendo H^+ ou OH^-, não poderíamos dizer automaticamente que $[H^+] = [OH^-]$. Um balanço de massa um pouco mais interessante é

$$[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}] \quad (9\text{-}9)$$

Etapa 4. Constantes de equilíbrio. São duas:

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-18} \quad (9\text{-}10)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (9\text{-}11)$$

Ignoramos os coeficientes de atividade nessas equações.

Etapa 5. Conte as equações e as variáveis. São quatro equações (de 9-8 a 9-11) e quatro variáveis: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Hg_2^{2+}]$ e $[Cl^-]$.

Etapa 6. Resolva. Como não escrevemos qualquer reação química entre os íons produzidos pela H_2O e os íons produzidos pelo Hg_2Cl_2, existem na realidade dois problemas separados. Um é o problema trivial da ionização da água, o qual já resolvemos:

$$[H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Um problema um pouco mais interessante é o equilíbrio do Hg_2Cl_2. Notando que $[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}]$, podemos escrever

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = [Hg_2^{2+}](2[Hg_2^{2+}])^2 = K_{ps}$$

$$[Hg_2^{2+}] = (K_{ps}/4)^{1/3} = 6{,}7 \times 10^{-7}\ M$$

Esse resultado é exatamente o que você encontraria se escrevesse uma tabela de concentração e resolvesse pelos métodos do Cap. 6.

9-4 A Dependência do pH na Solubilidade

Até aqui, tudo o que fizemos foi tratar os problemas que você realmente sabia como resolver sem o tratamento sistemático. Agora estamos prontos para proceder com problemas cuja complexidade requer a força total do tratamento sistemático. Apresentamos dois exemplos de *equilíbrios acoplados* nos quais o produto de uma reação é o reagente na reação seguinte.

Solubilidade do CaF_2

Vamos montar as equações necessárias para encontrar a solubilidade do CaF_2 em água. Existem três reações apropriadas. Primeiro, o $CaF_2(s)$ se dissolve:



$$CaF_2(s) \xrightarrow{K_{ps} = 3{,}9 \times 10^{-11}} Ca^{2+} + 2F^- \quad (9\text{-}12)$$

O íon fluoreto pode então reagir com a água para fornecer $HF(aq)$:



$$F^- + H_2O \xrightarrow{K_b = 1{,}5 \times 10^{-11}} HF + OH^- \quad (9\text{-}13)$$

Finalmente, para toda solução aquosa, podemos escrever



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \quad (9\text{-}14)$$

Se a Reação 9-13 ocorre, então a solubilidade do CaF_2 é maior do que o predito pelo produto de solubilidade, porque o F^- produzido na Reação 9-12 é consumido na Reação 9-13. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a Reação 9-12 deverá ser deslocada para a direita. As Reações 9-12 e 9-13 são *equilíbrios acoplados*. O tratamento sistemático de equilíbrio nos permite encontrar o efeito líquido de todas as três reações.

Etapa 1. Reações apropriadas. As três são de 9-12 até 9-14.

Etapa 2. Balanço de carga.

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-] \quad (9\text{-}15)$$

Etapa 3. Balanço de massa. Se todo fluoreto permanece na forma F^-, podemos escrever $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$ da estequiometria da Reação 9-12. Mas algum F^- reage para produzir HF. O número total de moles de átomos de flúor é igual à soma do número de moles de F^- mais o número de moles de HF, e o balanço de massa é

$$\underbrace{[F^-] + [HF]}_{\text{Concentração total de átomos de flúor}} = 2[Ca^{2+}] \quad (9\text{-}16)$$

Etapa 4. Constantes de equilíbrio.

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3{,}9 \times 10^{-11} \quad (9\text{-}17)$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = 1{,}5 \times 10^{-11} \quad (9\text{-}18)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (9\text{-}19)$$

Etapa 5. Conte as equações e as variáveis. São cinco equações (de 9-15 a 9-19) e cinco variáveis: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ e $[HF]$.

Etapa 6. Resolva. Não se trata de um assunto simples para essas cinco equações. Em vez disso, vamos apresentar uma questão simples: quais serão as concentrações de $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ e $[HF]$ se o pH for, por qualquer razão, *fixado* no valor de 3,00? Fixar o pH em 3,00 significa que $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M.

Uma vez que conhecemos $[H^+]$, existe um procedimento direto para resolver as equações. Substituindo $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M na Eq. 9-19, temos $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M. Colocando esse valor de $[OH^-]$ na Eq. 9-18 temos

$$\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{1{,}5 \times 10^{-11}}{1{,}0 \times 10^{-11}} = 1{,}5$$

$$\Rightarrow [HF] = 1{,}5[F^-]$$

Substituindo essa expressão para [HF] no balanço de massa (Eq. 9-16) temos

$$[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] + 1{,}5[F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] = 0{,}80[Ca^{2+}]$$

Finalmente, usamos esse valor de $[F^-]$ no produto de solubilidade (Eq. 9-17):

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}](0{,}80[Ca^{2+}])^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{K_{ps}}{0{,}80^2}\right)^{1/3} = 3{,}9 \times 10^{-4}\ M$$

Desafio Use a concentração de Ca^{2+} que acabamos de calcular para mostrar que as concentrações de $[F^-]$ e [HF] são $3{,}1 \times 10^{-4}$ M e $4{,}7 \times 10^{-4}$ M, respectivamente.

Você deve imaginar que a equação de balanço de massa (9-15) não é mais válida se o pH é fixado por meios externos. (Existe um novo balanço de massa, mas não sabemos o suficiente para escrever uma equação que expresse

Boxe 9-2 E Então, Dan, como Você *Realmente* Realizaria o Cálculo do Problema do CaF_2?

Suponha que não simplificamos o problema do CaF_2 pela especificação do pH fixo. Como encontramos a composição do sistema se ele simplesmente contém CaF_2 dissolvido em água? Eu usaria uma planilha eletrônica, mas você pode executar o procedimento a mão se estiver desesperado.

Primeiro, montamos uma planilha eletrônica com as concentrações de H^+, OH^-, Ca^{2+} e F^-. A estratégia é procurar um pH que satisfaça o balanço de carga, Eq. 9-15, o qual é válido porque só adicionamos CaF_2 à solução.

Na planilha eletrônica, a coluna B contém *supostos* valores de pH. A coluna C contém $[H^+]$ calculada com a fórmula $[H^+] = 10^{-pH}$. A coluna D fornece $[OH^-]$ de $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Para encontrar $[F^-]$ e $[Ca^{2+}]$, fazemos uma pequena álgebra. Da Eq. 9-18 temos

$$[HF] = \frac{K_b[F^-]}{[OH^-]} \qquad \text{(A)}$$

Substituindo a expressão A para [HF] na Eq. 9-16 e resolvendo para $[F^-]$, temos

$$[F^-] + [HF] = [F^-] + \frac{K_b[F^-]}{[OH^-]} = 2[Ca^{2+}]$$

$$\Rightarrow \quad [F^-] = \frac{2[Ca^{2+}]}{1 + \frac{K_b}{[OH^-]}} \qquad \text{(B)}$$

Substituindo a expressão B para $[F^-]$ na Eq. 9-17, temos uma expressão para $[Ca^{2+}]$:

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = [Ca^{2+}]\left(\frac{2[Ca^{2+}]}{1 - \frac{K_b}{[OH^-]}}\right)^2 = K_{ps}$$

$$\Rightarrow \quad [Ca^{2+}] = \left(\frac{K_{ps}}{4}\left(1 + \frac{K_b}{[OH^-]}\right)^2\right)^{1/3} \qquad \text{(C)}$$

Na planilha eletrônica, a coluna E é calculada com a expressão C e a coluna F é calculada com a expressão B.

A coluna G é a carga líquida na solução. *Variamos o pH na coluna B até a coluna G ter um valor próximo a 0, ponto em que encontramos o pH correto.*

O quão próximo é "próximo de 0"? A planilha eletrônica dá um exemplo. Supor valores de pH de 6 e 7 na planilha eletrônica fornece as cargas líquidas positivas na coluna G, enquanto um pH de 8 fornece uma carga negativa. Conseqüentemente, o pH correto é entre 7 e 8. Suposições sucessivas mostram que a solução está entre pH 7,1 e pH 7,2. Continuamos a supor mais casas decimais para o pH a fim de agrupar a carga líquida na coluna G em torno de 0. Podemos continuar para uma precisão arbitrária, mas na prática apenas tomamos cuidado para saber o pH para duas ou três casas decimais. A sucessão de suposições nos fornece um pH de 7,108, que é correto para três casas decimais.

Esse pH é razoável? (Sempre se faça essa pergunta.) O F^- é uma base relativamente fraca ($K_b = 1{,}5 \times 10^{-11}$), e não deverá haver muito F^- dissolvido (porque $K_{ps} = 3{,}9 \times 10^{-11}$). Portanto, o pH deverá ser apenas fracamente básico.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Encontrando o pH da solução de CaF2 por suposições sucessivas						Carga
2							balanço.
3	Kps	pH	[H+]	[OH-]	,Ca2+)	[F-]	[H+]+2[Ca2+]
4	3,9E-11						-[OH-]-[F-]
5	Kb=	6	1,0E-06	1,0E-08	2,1E-04	4,3E-04	1,63058E-6
6	1,5E-11	7	1,0E-07	1,0E-07	2,1E-04	4,3E-04	6,40867E-8
7	Kw	8	1,0E-08	1,0E-06	2,1E-04	4,3E-04	-9,8359E-7
8	1E 14	7,1	7,9E 08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	4,44666E-9
9		7,2	6,3E-08	1,6E-07	2.1E-04	4.3E-04	-5,4957E-8
10		7,15	7,1E 08	1,4E-07	2,1E-04	4,3E-04	-2,5089E-8
11		7,11	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	-1,4526E-9
12		7,108	7,8E-08	1.3E-07	2.1E-04	4.3E-04	-2,727E-10
13		7,107	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	3,1712E-10
14		7,1075	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	2,2174E-11
15							
16	Fórmulas		E5 = (0,25*$A$4*(1+$A$6/D5)^2)^0,333333333				
17	C5=10^-B5		F5 = 2*E5/(1+$A$6/D5)				
18	D5=$A$8/C5		G5 = C5+2*E5-D5-F5				

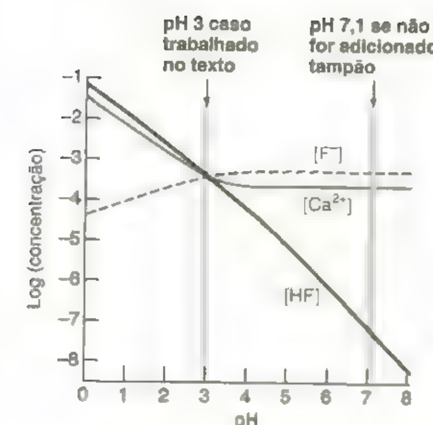


Fig. 9-2 Dependência do pH das concentrações de Ca^{2+}, F^- e HF em uma solução saturada de CaF_2. Como o pH é baixo, o H^+ reage com o F^- para formar HF, e a concentração de Ca^{2+} aumenta. Observe a escala logarítmica.

este fato.) Para ajustar o pH, um composto iônico deverá necessariamente ser adicionado à solução. A Eq. 9-15 é, portanto, incompleta, porque omite esses íons. Todavia, não usaremos a Eq. 9-15 para resolver o problema porque omitimos o pH como uma variável quando lhe conferimos um valor numérico.

Se tivéssemos selecionado um pH diferente de 3,00, teríamos encontrado um conjunto diferente de concentrações por causa do acoplamento das Reações 9-12 e 9-13. A Fig. 9-2 mostra essa dependência do pH das concentrações de Ca^{2+}, F^- e HF. Em pH alto, há muito pouco de HF, assim $[F^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. Em pH baixo, há muito pouco F^-, assim $[HF] \approx 2[Ca^{2+}]$. A concentração de Ca^{2+} aumenta em pH baixo, porque a Reação 9-12 é deslocada para a direita pela reação do F^- com H_2O para formar HF (pela Reação 9-13). O Boxe 9-2 mostra como encontrar o pH se não o fixamos com um tampão.

A Chuva Ácida Dissolve Minerais e Cria Perigos Ambientais

Em geral, sais de íons básicos como F^-, OH^-, S^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} e PO_4^{3-} possuem maior solubilidade em pH baixo, porque os íons básicos reagem com a água. A Fig. 9-3 mostra que o mármore, que é principalmente $CaCO_3$, dissolve-se mais rapidamente quanto mais ácido contiver a chuva. Muito do ácido na chuva vem das emissões de SO_2 geradas pela queima de combustíveis que contêm enxofre e dos óxidos de nitrogênio produzidos por todos os tipos de combustão. O SO_2, por exemplo, reage no ar para produzir ácido sulfúrico ($SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \xrightarrow{\text{oxidação}} H_2SO_4$), que encontra seu caminho de volta ao solo na chuva. Monumentos em todo o mundo são degradados pela chuva ácida. O Boxe 9-3 descreve a relação de perda entre o pH e a solubilidade dos seus dentes.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra (depois do oxigênio e do silício), mas ele é firmemente preso em minerais insolúveis tais como a caolinita ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$) e bauxita (AlOOH). A chuva ácida de atividades humanas é uma recente mudança na história da Terra que introduz formas solúveis de alumínio (e também chumbo e mercúrio) no meio ambiente.[2] A Fig. 9-4 mostra que em pH abaixo de 5, o alumínio é removido dos mi-

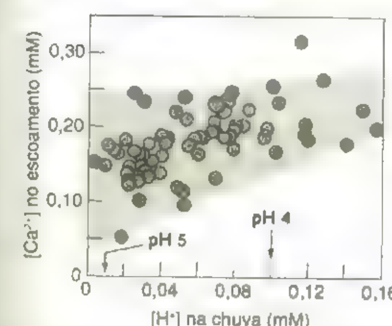


Fig. 9-3 A concentração de cálcio medida no escoamento de chuva ácida proveniente de uma pedra de mármore (que é principalmente $CaCO_3$) aumenta desigualmente à medida que a concentração de H^+ da chuva aumenta. [Dados de P. A. Baedecker and M. M. Reddy, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 104. Esse artigo descreve um experimento de laboratório feito por um estudante sobre erosão de pedra.]

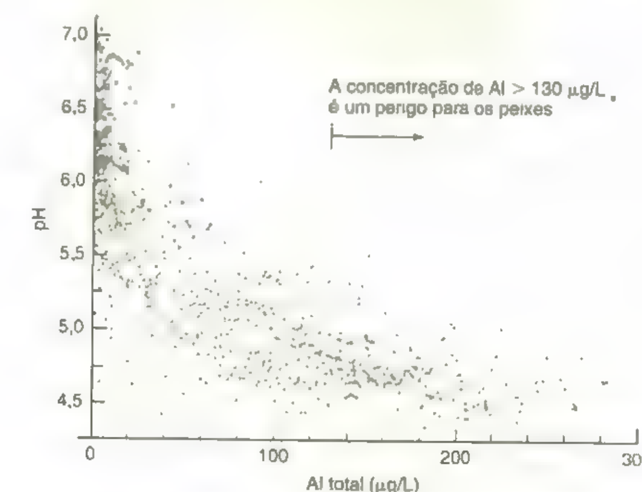
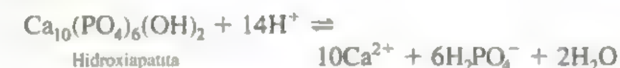


Fig. 9-4 Relação do alumínio total (incluindo espécies dissolvidas e suspensas) em 1.000 lagos da Noruega como uma função do pH da água do lago. Quanto mais ácida a água, maior a concentração de alumínio. [De G. Howells, *Acid Rain and Acid Waters*, 2.ª ed. (Hertfordshire, Inglaterra: Ellis Horwood, 1995).]

Boxe 9-3 pH e a Deterioração do Dente

O esmalte que cobre os dentes contém o mineral hidroxiapatita, um hidroxifosfato de cálcio. Esse mineral, muito pouco solúvel, se dissolve em ácido, porque tanto PO_4^{3-} quanto OH^- reagem com H^+:



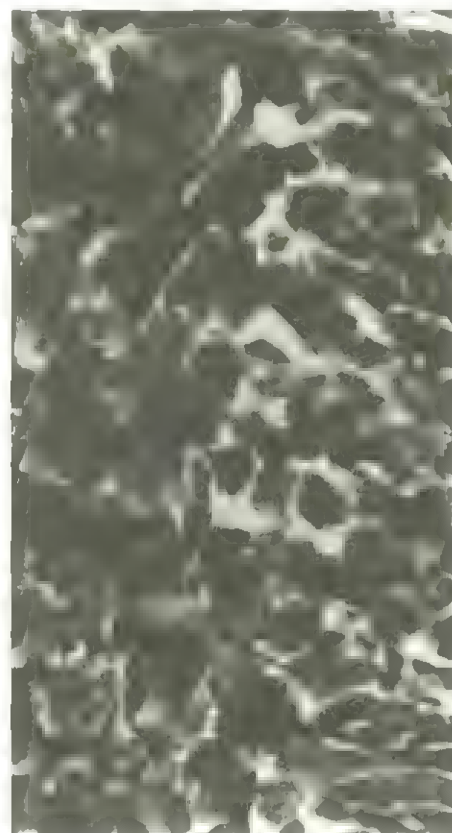
$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 14H^+ \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O$$

Hidroxiapatita

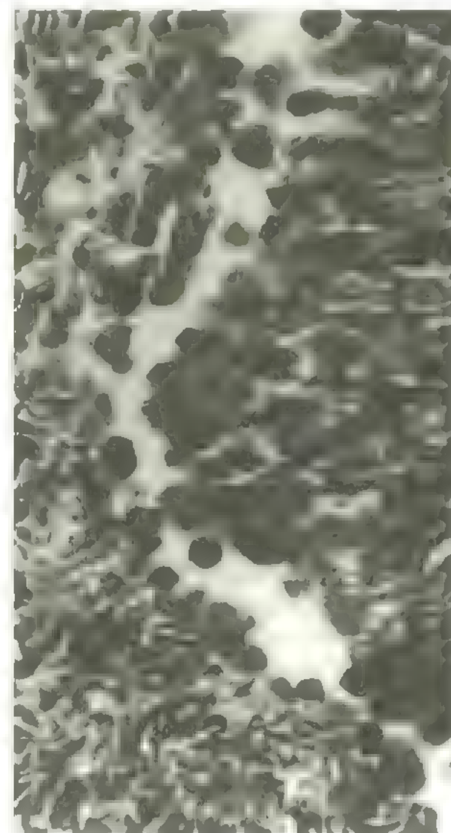
As bactérias causadoras de deterioração que aderem aos dentes produzem ácido lático pela metabolização do açúcar.



O ácido lático diminui o pH na superfície do dente para menos de 5. Em qualquer pH abaixo de 5,5, a hidroxiapatita se dissolve e ocorre a deterioração do dente, como se mostra nas micrografias eletrônicas. O fluoreto inibe a deterioração do dente porque forma fluorapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, que é menos solúvel e mais resistente a ácidos do que a hidroxiapatita.



(*a*)



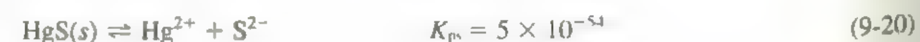
(*b*)

(*a*) Micrografia de transmissão eletrônica do esmalte de dente humano normal, mostrando os cristais de hidroxiapatita. (*b*) Esmalte deteriorado, mostrando regiões onde o mineral foi dissolvido por ácido. [Cortesia D. B. Scott, J. W. Simmelink and V. K. Nygaard, Case Western Reserve University, School of Dentistry. Publicado originalmente em *J. Dent. Res.* **1974**, *53*, 165.]

nerais e sua concentração em águas de lago sobe rapidamente. A uma concentração de 130 μg/L, o alumínio mata os peixes. Em humanos, altas concentrações de alumínio causam demência, amolecimento dos ossos e anemia. O alumínio é suspeito de ser um possível causador do mal de Alzheimer.

Solubilidade do HgS

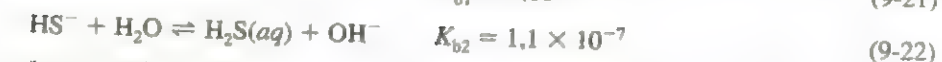
O mineral vermelho cinábrio, HgS, é o pigmento para o vermelhão. Quando o HgS se dissolve em água, ocorrem várias reações:



$$HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-} \qquad K_{ps} = 5 \times 10^{-54} \qquad (9\text{-}20)$$



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_{b1} = 0{,}80 \qquad (9\text{-}21)$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^- \qquad K_{b2} = 1{,}1 \times 10^{-7} \qquad (9\text{-}22)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (9\text{-}23)$$

Como o S^{2-} é uma base forte, ele reage com H_2O para formar HS^-, deslocando desse modo a Reação 9-20 para a direita e aumentando a solubilidade do HgS. Vamos agora montar as equações para encontrar a composição da solução de HgS.

Etapa 1. Reações apropriadas. Estas são 9-20 a 9-23. Convém esclarecer que, se houver quaisquer outras reações, os cálculos estarão errados. Estamos necessariamente limitados por nosso conhecimento da química do sistema.

Etapa 2. Balanço de carga. Se o pH não é ajustado de maneira externa, o balanço de carga é

$$2[Hg^{2+}] + [H^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-] \qquad (9\text{-}24)$$

Etapa 3. Balanço de massa. Para cada átomo de Hg em solução, há um átomo de S. Se todo o S permaneceu como S^{2-}, o balanço de massa será de $[Hg^{2+}] = [S^{2-}]$. Entretanto, o S^{2-} reage com água para formar HS^- e H_2S. O balanço de massa é então

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \qquad (9\text{-}25)$$

Etapa 4. Constantes de equilíbrio.

$$K_{ps} = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 5 \times 10^{-54} \qquad (9\text{-}26)$$

$$K_{b1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = 0{,}80 \qquad (9\text{-}27)$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = 1{,}1 \times 10^{-7} \qquad (9\text{-}28)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (9\text{-}29)$$

Etapa 5. Conte as equações e as variáveis. São seis equações de (9-24 até 9-29) e seis variáveis: $[Hg^{2+}]$, $[S^{2-}]$, $[HS^-]$, $[H_2S]$, $[H^+]$ e $[OH^-]$.

Etapa 6. Resolva.

Na ausência de uma planilha eletrônica, podemos simplificar a matéria supondo que o pH é *fixado* por algum meio externo. Essa suposição invalida o balanço de carga (9-24), mas não precisamos dele porque ele representa menos uma variável quando o pH é conhecido. Alternativamente, com uma planilha eletrônica, encontramos o pH da solução saturada pelo método descrito no Boxe 9-2.

Do pH, podemos sempre dizer que $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Conhecendo $[OH^-]$, nossa estratégia é expressar as concentrações de HS^- e H_2S em termos de $[S^{2-}]$ de modo a podermos simplificar o balanço de massa (Eq. 9-25). Da Eq. 9-27, podemos, então, escrever

$$[HS^-] = \frac{K_{b1}[S^{2-}]}{[OH^-]} \qquad (9\text{-}30)$$

Substituindo a Eq. 9-30 na Eq. 9-28 temos

$$[H_2S] = \frac{K_{b2}[HS^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{b1}K_{b2}[S^{2-}]}{[OH^-]^2} \qquad (9\text{-}31)$$

Agora podemos usar esses valores de $[H_2S]$ e $[HS^-]$ na Eq. 9-25 para escrever

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + \frac{K_{b1}}{[OH^-]}[S^{2-}] + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}[S^{2-}]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}]\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right) \qquad (9\text{-}32)$$

Colocando essa relação entre $[Hg^{2+}]$ e $[S^{2-}]$ no produto de solubilidade, resolve-se o problema:

$$K_{ps} = [Hg^{2+}][S^{2-}]$$

$$K_{ps} = [Hg^{2+}]\frac{[Hg^{2+}]}{\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right)}$$

Finalmente, resolvendo para $[Hg^{2+}]$ temos

$$[Hg^{2+}] = \left(K_{ps}\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right)\right)^{1/2} \qquad (9\text{-}33)$$

Agora vamos avaliar essa expressão para um caso que não é muito ultrajante para uma calculadora. Suponha que fixamos de alguma maneira o pH em 8,00 pela adição de um tampão. Colocando $[OH^-] = 10^{-6}$ M na Eq. 9-33 (a qual foi deduzida sem o auxílio do balanço de carga), encontramos $[Hg^{2+}] = 2.1 \times 10^{-24}$ M. Usando uma planilha eletrônica como a que se mostrou no Boxe 9-2, constatamos que o pH da solução saturada de HgS em água destilada é 7,00, porque apenas uma quantidade muito pequena de HgS se dissolve.

Desafio Mostre que as outras concentrações no pH 8,00 são

$$[S^{2-}] = 2{,}4 \times 10^{-30}\ M$$
$$[HS^-] = 1{,}9 \times 10^{-24}\ M$$
$$[H_2S] = 2{,}1 \times 10^{-25}\ M$$

A planilha eletrônica também nos permite construir a Fig. 9-5 para mostrar o efeito de um pH imposto externamente na composição de uma solução aquosa saturada de HgS. Abaixo de pH 6, o H_2S é forma predominante do enxofre na solução, então $[Hg^{2+}] \approx [H_2S]$. Acima de pH 8, HS^- é a forma predominante, e $[Hg^{2+}] \approx [HS^-]$. A solubilidade do HgS aumenta quando se abaixa o pH, porque o S^{2-} é consumido pela reação com H^+, deslocando a Reação 9-20 para a direita.

Recapitulação

Encontramos a solubilidade de sais do tipo MA, onde M é o metal e A é o ânion básico. O ânion reage com a água para dar HA, H_2A,... e assim por diante. Aqui está um procedimento geral para encontrar a composição do sistema quando o pH é fixado:

Etapa 1. Monte todas as equações, usando o tratamento sistemático de equilíbrio.
Etapa 2. Escreva expressões para cada forma protonada formada do ânion (H_nA) em termos de A.
Etapa 3. Substitua as expressões para H_nA da Etapa 2 no balanço de massa para obter uma relação entre M e A.
Etapa 4. Coloque a relação entre M e A no produto de solubilidade para resolver para [M] e [A] e outras espécies.

Com uma planilha eletrônica, e usando o método mostrado no Boxe 9-2, podemos encontrar a composição do sistema cujo pH não é ajustado arbitrariamente. A planilha eletrônica também nos permite construir um diagrama como na Fig. 9-5, o qual mostra a composição sobre uma faixa de pH.

Em todos os problemas de equilíbrio, somos limitados em última instância pelo quanto se conhece da química do sistema. A menos que saibamos todos os equilíbrios relevantes, não é possível calcular corretamente a composição da solução. Por não conhecermos algumas reações, certamente simplificamos vários problemas de equilíbrio.

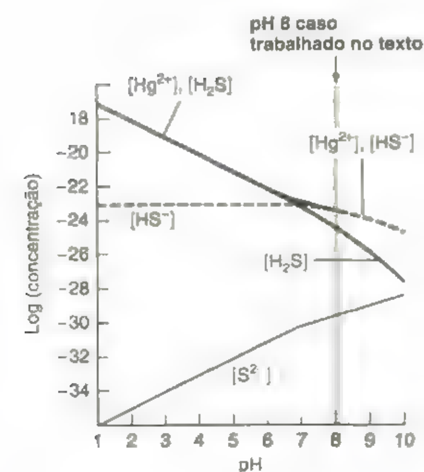


Fig. 9-5 Dependência do pH da concentração das espécies em solução saturada de HgS. Se o pH é baixo, o H^+ reage com o S^{2-} produzindo HS^- e H_2S, e a concentração de Hg^{2+} aumenta. Observe a escala logarítmica.

Termos para Compreensão

balanço de carga
balanço de massa

Resumo

No tratamento sistemático do equilíbrio, escrevemos todas as expressões de equilíbrio apropriadas, assim como os balanços de carga e massa. O balanço de carga estabelece que a soma de todas as cargas na solução é igual à soma de todas as cargas negativas. O balanço de massa estabelece que a soma do número de moles de todas as formas de um elemento em solução deve ser igual ao número do elemento de que sai a solução. Estando certos de que temos tantas equações quantas variáveis, resolvemos então a concentração de cada espécie, usando álgebra, reflexão, aproximações, mágicas ou qualquer outro recurso. Uma planilha eletrônica nos permite resolver problemas complicados com o uso relativamente pequeno de mágica. A aplicação desse procedimento a sais de ânions básicos mostra que a solubilidade aumenta em pH baixo porque o ânion é protonado em solução ácida.

Exercícios

9-A. Escreva o balanço de carga para uma solução preparada pela dissolução de CaF_2 em água. Considere que o CaF_2 pode fornecer Ca^{2+}, F^- e CaF^+.

9-B. **(a)** Escreva o balanço de massa para a solução de $CaCl_2$ em água se as espécies aquosas são Ca^{2+} e Cl^-.
(b) Escreva o balanço de massa se as espécies são Ca^{2+}, Cl^- e $CaCl^+$.

9-C. **(a)** Escreva o balanço de massa para CaF_2 em água se as reações são



$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$



$$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF(aq)$$

(b) Escreva o balanço de massa para CaF_2 em água se, além das reações anteriores, ocorre a seguinte reação:



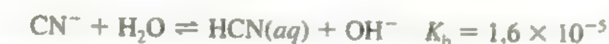
$$HF(aq) + F^- \rightleftharpoons HF_2$$

9-D. Escreva o balanço de massa para uma solução aquosa de $Ca_3(PO_4)_2$, se as espécies aquosas são Ca^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4.

9-E. **(a)** Encontre as concentrações de Ag^+, CN^- e HCN em uma solução saturada de AgCN cujo pH é de alguma maneira fixado em 9,00. Considere os seguintes equilíbrios:



$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{ps} = 2{,}2 \times 10^{-16}$$



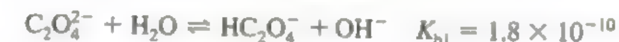
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^- \quad K_b = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

(b) *Problema de atividade*. Use os coeficientes de atividade para responder ao item **(a)**. Suponha que a força iônica é fixada em 0,10 M pela adição de um sal inerte. Quando se usam atividades, a declaração de que o pH é 9,00 significa que $-\log[H^+]\,\gamma_{H^+} = 9{,}00$.

9-F. Calcule a solubilidade do ZnC_2O_4 (g/L) em uma solução mantida em pH 3,00. Considere os equilíbrios



$$ZnC_2O_4(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + \underset{\text{Oxalato}}{C_2O_4^{2-}} \quad K_{ps} = 7{,}5 \times 10^{-9}$$



$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- \quad K_{b1} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$



$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^- \quad K_{b2} = 1{,}8 \times 10^{-13}$$

9-G. Encontre a concentração de Br^- em uma solução que está saturada *tanto* com TlBr *quanto* com $PbBr_2$. Esse problema irá gerar uma equação cúbica que você pode resolver pela tentativa e erro fazendo a mão ou com uma planilha eletrônica.

Problemas

Balanço de Carga

9-1. Descreva o significado da equação de balanço de carga.

9-2. Escreva o balanço de carga para uma solução contendo H^+, OH^-, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $Ca(HCO_3)^+$, $Ca(OH)^+$, K^+ e ClO_4^-.

9-3. Escreva o balanço de carga para uma solução de H_2SO_4 em água se o H_2SO_4 se ioniza em HSO_4^- e SO_4^{2-}.

9-4. Escreva o balanço de carga para uma solução aquosa de ácido arsênico, H_3AsO_4, na qual o ácido pode se dissociar em $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-}. Olhe a estrutura do ácido arsênico no Apêndice G e escreva a estrutura do $HAsO_4^{2-}$.

9-5. **(a)** Suponha que o $MgBr_2$ se dissolva para dar Mg^{2+} e Br^-. Escreva a equação do balanço de carga para essa solução aquosa. **(b)** Qual é o balanço de carga se, além de Mg^{2+} e Br^-, forma-se $MgBr^+$?

9-6. Este problema demonstra o que pode ocorrer se o balanço de carga não existe em solução. A força entre duas cargas q_1 e q_2 (em coulombs, C) é

$$\text{força (newtons, N)} = -(8{,}988 \times 10^9)\,\frac{q_1 q_2}{r^2}$$

onde r é a distância (em metros) entre as duas cargas. Qual é a força entre dois bécheres separados por 1,5 m se um bécher contém 250 mL de uma solução com $1{,}0 \times 10^{-6}$ M de excesso de carga negativa e o outro possui 250 mL de uma solução $1{,}0 \times 10^{-6}$ M de excesso de carga positiva? Note que são $9{,}648 \times 10^4$ coulombs por mol de carga. Converta a força de N para libra com o fator 0,2248 libras/N.

Balanço de Massa

9-7. Descreva o significado da equação de balanço de massa.

9-8. Suponha que $MgBr_2$ se dissolva para fornecer Mg^{2+} e Br^-.
(a) Escreva o balanço de massa para Mg^{2+} para uma solução 0,20 M de $MgBr_2$.
(b) Escreva o balanço de massa para Br^- para uma solução 0,20 M de $MgBr_2$.
Agora suponha que além de Mg^{2+} e Br^- seja formado $MgBr^+$.
(c) Escreva o balanço de massa para o Mg^{2+} para uma solução 0,20 M de $MgBr_2$.
(d) Escreva o balanço de massa para o Br^- para uma solução 0,20 M de $MgBr_2$.

9-9. Para uma solução aquosa de acetato de sódio 0,1 M, $Na^+CH_3CO_2^-$, um balanço de massa é simplesmente $[Na^+] = 0{,}1$ M. Escreva o balanço de massa envolvendo o acetato.

9-10. Considere a dissolução do composto X_2Y_3, a qual fornece $X_2Y_2^{2+}$, X_2Y^{4+}, $X_2Y_3(aq)$ e Y^{2-}. Use o balanço de massa para encontrar a expressão para $[Y^{2-}]$ em termos de outras concentrações. Simplifique sua resposta o máximo possível.

Tratamento Sistemático do Equilíbrio

9-11. Quais são os coeficientes de atividade tirados dos balanços de massa e de carga?

9-12. Use o tratamento sistemático de equilíbrio para calcular a concentração de Zn^{2+} em uma solução aquosa saturada de $Zn_2[Fe(CN)_6]$ que se dissocia em Zn^{2+} e $Fe(CN)_6^{4-}$ (ferrocianeto).

9-13. Calcule a concentração de cada íon em solução $4{,}0 \times 10^{-8}$ M de $Mg(OH)_2$, o qual é completamente dissociado em Mg^{2+} e OH^-.

9-14. **(a)** Calcule a razão $[Pb^{2+}]/[Sr^{2+}]$ em água saturada com PbF_2 *e* SrF_2.
(b) Calcule as concentrações de Pb^{2+}, Sr^{2+} e F^- na solução.

9-15. Considerando os equilíbrios a seguir, deduza uma equação relacionando $[M^{2+}]$, K_1 e K_2 quando 0,10 mol de MX_2 é dissolvido em 1,00 L de água.


$$M^{2+} + X^- \rightleftharpoons MX^+ \qquad K_1$$


$$MX^+ + X^- \rightleftharpoons MX_2(aq) \qquad K_2$$

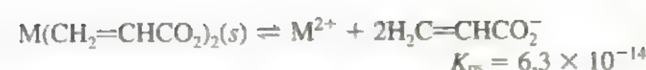
Dependência da Solubilidade do pH

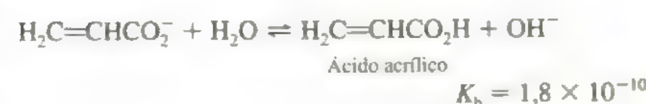
9-16. Por que a solubilidade de um sal de um ânion básico aumenta com a diminuição do pH? Escreva as reações químicas para os minerais galena (PbS) e cerusita ($PbCO_3$) para explicar como a chuva ácida mobiliza quantidades traços de elementos metálicos potencialmente tóxicos de formas relativamente inertes para o meio ambiente, onde os metais podem ser absorvidos por plantas e animais.

9-17. **(a)** Explique por que vários rios mencionados no Boxe 9-1 ficam na linha $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$.
(b) O que acontece nos rios que ficam acima da linha $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$?
(c) O Rio Grande fica abaixo da linha $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$. Proponha uma hipótese para o que pode estar acontecendo neste rio.

9-18. Use o procedimento da Seção 9-4 para calcular as concentrações de Ca^{2+}, F^- e HF em solução saturada de CaF_2 mantendo o pH em 2,00.

9-19. Um sal do ácido acrílico possui a fórmula M $(H_2C{=}CHCO_2)_2$. Encontre a concentração de M^{2+} em uma solução saturada desse sal em que a $[OH^-]$ é $1{,}8 \times 10^{-10}$ M. Os equilíbrios são


$$M(CH_2{=}CHCO_2)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2H_2C{=}CHCO_2^- \qquad K_{ps} = 6{,}3 \times 10^{-14}$$


$$H_2C{=}CHCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C{=}CHCO_2H + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-10}$$
Ácido acrílico

9-20. Considere uma solução saturada de $R_3NH^+Br^-$, onde R é um radical orgânico. Encontre a solubilidade (mol/L) de $R_3NH^+Br^-$ em uma solução mantida em pH 9,50.

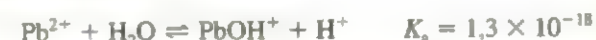

$$R_3NH^+Br^-(s) \rightleftharpoons R_3NH^+ + Br^- \qquad K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-8}$$


$$R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+ \qquad K_a = 2{,}3 \times 10^{-9}$$

9-21. **(a)** Quantos moles de PbO irão se dissolver em uma solução se o pH é fixado em 10,50? Considere o equilíbrio

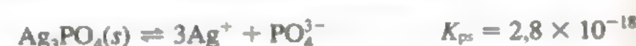

$$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^- \qquad K = 5{,}0 \times 10^{-16}$$

(b) Responda a mesma questão feita no item **(a)**, mas considere também a reação


$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad K_a = 1{,}3 \times 10^{-18}$$

(c) *Problema de atividade* Responda ao item **(a)** usando os coeficientes de atividade, supondo que a força iônica é fixada em 0,050 M.

9-22. Calcule a molaridade de Ag^+ em uma solução saturada de Ag_3PO_4 em pH 6,00 se os equilíbrios são


$$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{ps} = 2{,}8 \times 10^{-18}$$


$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = 2{,}3 \times 10^{-2}$$


$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{b2} = 1{,}6 \times 10^{-7}$$


$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{b3} = 1{,}4 \times 10^{-12}$$

9-23. Quando o sulfato de amônio se dissolve, o cátion e o ânion possuem reações ácido-base:


$$(NH_4)_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{ps} = 276$$


$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+ \qquad K_a = 5{,}70 \times 10^{-10}$$


$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \qquad K_b = 9{,}80 \times 10^{-13}$$

(a) Escreva o balanço de carga para esse sistema.
(b) Escreva o balanço de massa para esse sistema.
(c) Encontre a concentração de $NH_3(aq)$ se o pH é fixado em 9,25.

9-24. Considere os seguintes equilíbrios simultâneos:


$$FeG^+ + G^- \rightleftharpoons FeG_2(aq) \qquad K_2 = 3{,}2 \times 10^3$$


$$G^- + H_2O \rightleftharpoons HG + OH^- \qquad K_b = 6{,}0 \times 10^{-5}$$

onde G é o aminoácido glicina, $^+H_3NCH_2CO_2^-$. Suponha que 0,0500 mol de FeG_2 é dissolvido em 1,00 L de solução.
(a) Escreva o balanço de carga.
(b) Escreva dois balanços de massa independentes.
(c) *Usando os coeficientes de atividade*, encontre $[FeG^+]$ se o pH é fixado em 8,50 e a força iônica é 0,10 M. Para FeG^+, use $\gamma = 0{,}79$; e para G^-, use $\gamma = 0{,}78$.

9-25. Use o procedimento no Boxe 9-2 para reconstruir a Fig. 9-2. Sua planilha eletrônica deverá possuir colunas para pH (variando de 0 a 14 em incrementos de 0,5), $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ e [HF]. Consulte a ordenada logarítmica na Fig. 9-2.

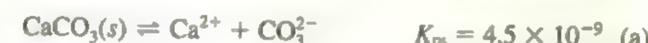
9-26. Use as Eqs. 9-26, 9-30, 9-31 e 9-33 para reconstruir a Fig 9-5. Sua planilha eletrônica deverá possuir colunas para pH (variando de 0 a 14 com incrementos de 0,5), $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Hg^{2+}]$, $[S^{2-}]$, $[HS^-]$ e $[H_2S]$.

9-27. Use uma planilha eletrônica como a do Boxe 9-2 para calcular o pH de uma solução aquosa saturada de oxalato de zinco, ZnC_2O_4, cuja química é dada no Exercício 9-F.

9-28. Construa um gráfico análogo ao da Fig. 9-5 para o sistema Ag_3PO_4 no Problema 9-22. Encontre o pH de solução aquosa saturada de Ag_3PO_4.

Juntando as Peças

9-29. *Equilíbrios heterogêneos e a solubilidade da calcita.* Se a água do rio no Boxe 9-1 é saturada com calcita ($CaCO_3$), a concentração de Ca^{2+} é regida pelos seguintes equilíbrios:

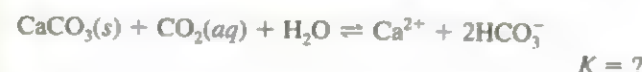

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9} \quad (a)$$


$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K_{CO_2} = 0{,}032 \quad (b)$$


$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = 4{,}45 \times 10^{-7} \quad (c)$$


$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 4{,}69 \times 10^{-11} \quad (d)$$

(a) Rearranje essas equações para obter a reação líquida a seguir e encontre a constante de equilíbrio para a reação líquida.


$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad K = ?$$

(b) O balanço de massa para a reação líquida é $[HCO]_3^- = 2[Ca^{2+}]$. Encontre a concentração do Ca^{2+} (em mol/L e em mg/L) no equilíbrio com o CO_2 atmosférico (cuja pressão é $P_{CO_2} = 3{,}2 \times 10^{-4}$ atm). Localize esse ponto na linha no Boxe 9-1.
(c) A concentração de Ca^{2+} no Rio Don é 80 mg/L. Qual é a concentração efetiva de CO_2 gasoso no equilíbrio com esta quantidade de Ca^{2+}? Como o rio possui essa quantidade de CO_2?

9-30. *Pareamento iônico.* Em uma solução de sulfato de zinco, algumas frações dos cátions e dos ânions estão firmemente associadas como um *par iônico.*


$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons ZnSO_4(aq) \qquad \text{(par iônico)}$$

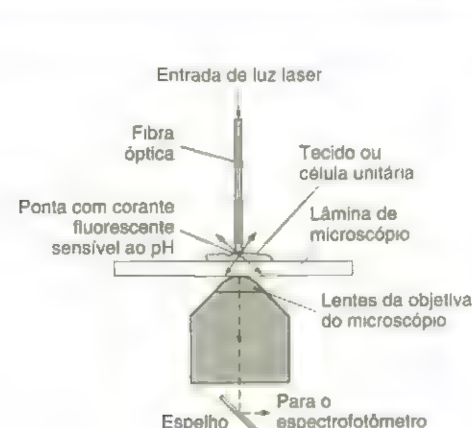
$$K = \frac{[ZnSO_4(aq)]\gamma_{ZnSO_4}}{[Zn^{2+}]\gamma_{Zn^{2+}}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}} = 2{,}0 \times 10^2$$

Como o par iônico é neutro, seu coeficiente de atividade (γ_{ZnSO_4}) pode ser tomado como unitário. O balanço de massa para a solução 0,10 F de $ZnSO_4$ é $0{,}010\ M = [Zn^{2+}] + [ZnSO_4(aq)]$, e também sabemos que $[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, ainda que não saibamos uma ou outra concentração.
(a) Desprezando os coeficientes de atividade, use o equilíbrio de par iônico para calcular a concentração de Zn^{2+} na solução.
(b) Use a resposta de **(a)** para calcular a força iônica da solução e os coeficientes de atividade do Zn^{2+} e SO_4^{2-}. Depois repita o cálculo de **(a)** usando coeficientes de atividade.
(c) Repita o procedimento em **(b)** mais duas vezes para encontrar uma boa estimativa de $[Zn^{2+}]$. Que porcentagem do sal está sob a forma de par iônico? Qual é a força iônica da solução? A resposta calculada está em boa concordância com os dados experimentais.[3]

Notas e Referências

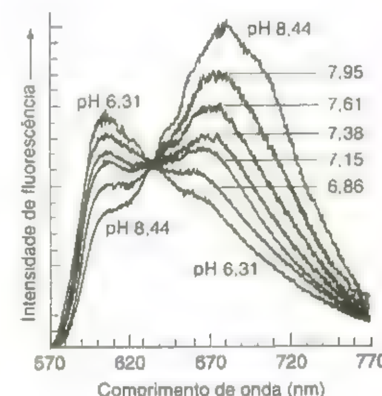
1. Um excelente livro que lhe ensinará muito sobre cálculos de equilíbrio é *Unified Equilibrium Calculations*, de W. B. Guenther (Nova York: Wiley, 1991).
2. R. B. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 204.
3. S. O. Russo e G. I. H. Hanania, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 148.

Medindo o pH Dentro de Células Simples





Micrografia mostrando a luz emitida da ponta de uma fibra óptica inserida em um embrião de rato. O espectro de emissão é dependente do pH do fluido ao redor da fibra. Antes do desenvolvimento desse método microscópico, tinham que ser homogeneizados 1.000 embriões para uma simples medida. [Cortesia R. Kopelman e W. Tan, Universidade de Michigan.]



Espectro mostrando o quanto a intensidade da fluorescência depende do pH. A razão da intensidade da fluorescência de um pico de comprimento de onda longo (próximo a 680 nanômetros) comparado com o pico de comprimento de onda curto (próximo a 600 nanômetros) é uma função sensível do pH na faixa fisiológica em torno de pH 7. A tabela mostra que o pH do fluido extra-embriônico do embrião de rato diminui entre os dias 10 e 12. [De A. Song, S. Parus, and R. Kopelman, *Anal. Chem.* 1997, *69*, 863.]

Uma fibra ótica delicada, sensível ao pH, com pigmento fluorescente ligado à sua extremidade, pode ser utilizada para medir o pH dentro de embriões e mesmo em células simples.[1] A fibra é inserida dentro do corpo de prova e a luz de laser é direcionada para baixo da fibra. As moléculas de pigmento na extremidade da fibra absorvem a luz de laser e então emitem fluorescência, cujo espectro depende do pH do meio vizinho, como mostrado no espectro acima. O pH é um dos fatores controladores mais importantes da taxa e da termodinâmica de qualquer processo biológico.

Idade do embrião (dias)	pH[a]
10	7,51 ± 0,035
11	7,40 ± 0,026
12	7,31 ± 0,021

[a] Medidos em 7 embriões individuais.

CAPÍTULO 10

Equilíbrio Ácido-Base Monoprótico

Ácidos e bases são essenciais para praticamente qualquer aplicação da química. Por exemplo, seria muito difícil ter uma discussão significativa de purificação de proteína ou de erosão de rochas sem compreender ácidos e bases. Se seu campo principal de interesse *não* é a química, os Caps. 10, 11 e 12 são provavelmente os mais importantes para você neste livro. A química ácido-base é essencial para o uso inteligente de vários procedimentos analíticos, tais como cromatografia e eletroforese. Este capítulo aborda o equilíbrio ácido-base detalhadamente. O Cap. 11 trata de ácidos e bases dipróticos (compostos com dois prótons ácidos) e sistemas polipróticos. Praticamente toda macromolécula biológica é poliprótica. O Cap. 12 descreve titulações ácido-base. (Você já deve estar familiarizado com os conceitos básicos de ácidos e bases discutidos nas Seções 6-7 a 6-9. Este é o momento certo para rever estas seções.)

10-1 Ácidos e Bases Fortes

O que pode ser mais fácil do que calcular o pH de uma solução de HBr 0,10 M? Como o HBr é um **ácido forte**, a reação



$$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$$

é completa e a concentração de H_3O^+ é 0,10 M. Será nosso costume escrever H^+ em vez de H_3O^+, e podemos dizer

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0,10) = 1,00$$

EXEMPLO Coeficiente de Atividade em um Cálculo de Ácido Forte

Vamos repetir o cálculo do pH do HBr 0,10 M apropriadamente, utilizando os coeficientes de atividade.

SOLUÇÃO A força iônica do HBr 0,10 M é 0,10 M, na qual o coeficiente de atividade do H^+ é 0,83 (Tabela 8-1). Lembre-se de que pH é $-\log\mathcal{A}_{H^+}$, e não $-\log[H^+]$:

$$\mathbf{pH = -\log[H^+]\gamma_{H^+}} = -\log(0,10)(0,83) = 1,08$$

Agora que você se lembrou dos coeficientes de atividade, pode soltar um suspiro de alívio, porque iremos desprezar os coeficientes de atividade, a não ser que haja um ponto específico a ser feito com eles.

Como calcular o pH de uma solução de KOH 0,10 M? KOH é uma **base forte** (ela se dissocia completamente), logo, $[OH^-] = 0,10$ M. Utilizando $K_w = [H^+][OH^-]$, escrevemos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,10} = 1,0 \times 10^{-13}$$

$$pH = -\log[H^+] = 13,00$$

Encontrar o pH de outras concentrações de KOH é bem trivial:

$[OH^-]$ (M)	$[H^+]$ (M)	pH
$10^{-3,00}$	$10^{-11,00}$	11,00
$10^{-4,00}$	$10^{-10,00}$	10,00
$10^{-5,00}$	$10^{-9,00}$	9,00

Uma relação muito útil é

Relação entre pH e pOH: $$pH + pOH = -\log K_w = 14{,}00 \text{ a } 25°\text{ C} \qquad (10\text{-}1)$$

O Dilema

Bem, a vida parece simples até aqui. Agora perguntamos: "Qual é o pH de uma solução de KOH $1{,}0 \times 10^{-8}$ M?" Aplicando nosso raciocínio usual, calculamos

$$[H^+] = K_w/(1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}0 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad pH = 6{,}00$$

Mas como a base KOH pode produzir uma solução ácida (pH < 7) quando dissolvida em água pura? Isso é impossível. Adicionar base à água não *abaixa* o pH. (pH baixo é mais *ácido*.) Deve haver alguma coisa errada.

A Cura

Obviamente, existe alguma coisa errada com o nosso cálculo. Especificamente, não consideramos a contribuição do OH^- da ionização da água. Na água pura, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M, que é maior do que a quantidade de KOH adicionada à solução.

Para tratar desse problema, recorreremos ao tratamento sistemático de equilíbrio. As espécies em solução são K^+, OH^- e H^+. O balanço de carga é

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] \qquad (10\text{-}2)$$

e o balanço de massa é, sem dúvida, uma relação trivial neste caso:*

$$[K^+] = 1{,}0 \times 10^{-8}\text{ M}$$

O único equilíbrio a ser considerado é

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

Existem três equações e três incógnitas ($[H^+]$, $[OH^-]$, $[K^+]$); assim, temos informação suficiente para resolver o problema.

Como estamos buscando o pH, determinaremos que $[H^+] = x$. Escrevendo $[K^+] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M na Eq. 10-2, obtemos

$$[OH^-] = [K^+] + [H^+] = 1{,}0 \times 10^{-8} + x$$

Utilizar essa expressão para $[OH^-]$ no equilíbrio K_W nos possibilita resolver o problema:**

$$[H^+][OH^-] = K_w$$
$$(x)(1{,}0 \times 10^{-8} + x) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$x^2 + (1{,}0 \times 10^{-8})x - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$
$$x = \frac{-1{,}0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(1{,}0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1{,}0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$
$$= 9{,}6 \times 10^{-8}\text{ M} \quad \text{ou} \quad -1{,}1 \times 10^{-7}\text{ M}$$

* Todo K^+ vem do KOH.

** *Solução para a equação quadrática:*

$$ax^2 + bx + c = 0$$
$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Conserve todos os dígitos em sua calculadora porque b^2 algumas vezes é quase igual a $4ac$. Se você arredondar antes de calcular $b^2 - 4ac$, sua resposta pode ter o lixo como destino.

Rejeitando a solução negativa (porque uma concentração não pode ser negativa), concluímos que

$$[H^+] = 9{,}6 \times 10^{-8}\text{ M}$$
$$pH = -\log[H^+] = 7{,}02$$

Este pH é bastante razoável, porque KOH 10^{-8} M deve ser pouco básico.

A Fig. 10-1 mostra o pH calculado para concentrações diferentes de uma base forte ou de um ácido forte dissolvidos em água. Podemos pensar nessas curvas em termos de três regiões:

1. Quando a concentração é "alta" ($\geq 10^{-6}$ M), o pH possui aquele valor que calculamos considerando o H^+ ou OH^- adicionado. Assim, o pH de KOH $10^{-5,00}$ M é 9,00.
2. Quando a concentração é "baixa" ($\leq 10^{-8}$ M), o pH é 7,00. Não adicionamos ácido ou base bastante para afetar significativamente o pH da própria água.
3. Em concentrações intermediárias ($\sim 10^{-6}$ a 10^{-8} M), os efeitos da ionização da água e do ácido ou base adicionados são comparáveis. Somente nesta região é necessário fazer um cálculo de equilíbrio sistemático.

A região 1 é o único caso prático. A menos que você queira proteger do ar a solução de KOH 10^{-7} M, o pH deve ser irremediavelmente regido pelo CO_2 dissolvido, e não pelo KOH. Para obter um pH próximo de 7, você deve utilizar uma solução-tampão, e não um ácido ou uma base forte.

A Água Quase Nunca Produz H^+ 10^{-7} M e OH^- 10^{-7} M

O equívoco comum de que a dissociação da água sempre produz H^+ 10^{-7} M e OH^- 10^{-7} M é verdadeiro *apenas* em água pura sem a adição de ácido ou base. Numa solução de HBr 10^{-4} M, por exemplo, o pH é 4. A concentração de OH^- é*

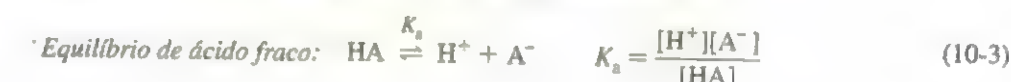
$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10}\text{ M}$$

Mas a única fonte de $[OH^-]$ é a dissociação da água. Se a água produz somente OH^- 10^{-10} M, ela também deve produzir apenas H^+ 10^{-10} M, porque existe um H^+ para cada OH^-. Numa solução de HBr 10^{-4} M, a dissociação da água produz somente OH^- 10^{-10} M e H^+ 10^{-10} M.

Questão Quais as concentrações de H^+ e de OH^- que são produzidas pela dissociação da água numa solução de NaOH 10^{-2} M?

10-2 Ácidos e Bases Fracos

Vamos rever o significado da **constante de dissociação do ácido**, K_a, para o ácido HA:



Equilíbrio de ácido fraco: $$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (10\text{-}3)$$

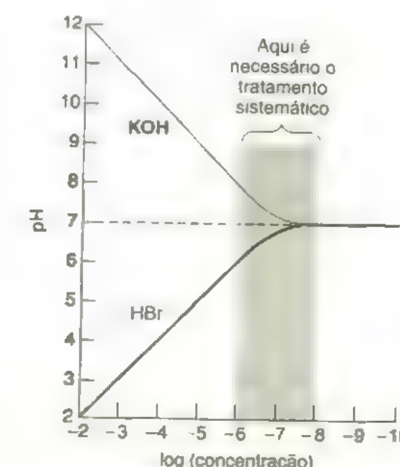


Fig. 10-1 pH calculado como função da concentração de um ácido forte ou de uma base forte dissolvidos em água. Apenas na faixa de concentração de 10^{-6} a 10^{-8} precisaríamos usar o tratamento sistemático de equilíbrio.

* Qualquer ácido ou base suprime a ionização da água, como prevê o princípio de Le Châtelier.

Um **ácido fraco** é aquele que não está completamente dissociado, ou seja, a Reação 10-3 não se completa. Para uma base, B, a **constante de "dissociação" da base** ou a **constante de hidrólise*** **da base**, K_b, é definida pela reação



Equilíbrio de base fraca: $$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (10\text{-}4)$$

Uma **base fraca** é aquela para a qual a Reação 10-4 não se completa.

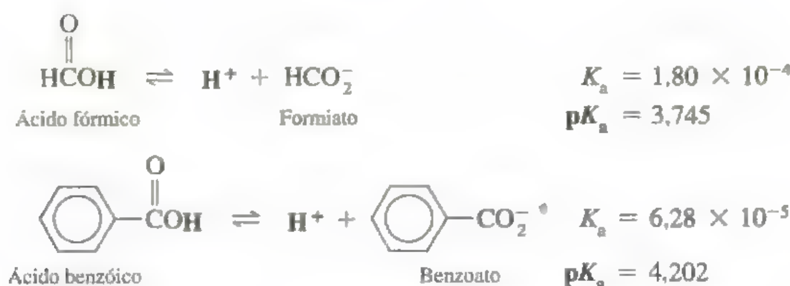
O **p*K*** refere-se ao logaritmo negativo de uma constante de equilíbrio:

$$pK_w = -\log K_w = -\log[H^+][OH^-]$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log\frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Quando o valor de *K* aumenta, sua função p decresce, e vice-versa. Comparando os ácidos fórmico e benzóico, vemos que o ácido fórmico é mais forte, com uma constante de dissociação maior e um pK_a menor, do que o ácido benzóico.**



$K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$, $pK_a = 3{,}745$

$K_a = 6{,}28 \times 10^{-5}$, $pK_a = 4{,}202$

O ácido HA e sua base correspondente, A^-, são denominados **par conjugado ácido-base** porque estão relacionados pelo ganho ou pela perda de próton. De forma semelhante, B e BH^+ são um par conjugado. Um relacionamento importante entre K_a e K_b para um par conjugado ácido-base é

Relação entre K_a e K_b para um par conjugado: $$K_a \cdot K_b = K_w \qquad (10\text{-}5)$$

Fraco Está Conjugado a Fraco

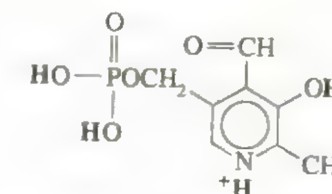
A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco. Considere um ácido fraco, HA, com $K_a = 10^{-4}$. A base conjugada, A^-, possui $K_b = K_w/K_a = 10^{-10}$, ou seja, se HA é um ácido fraco, A^- é uma base fraca. Se o valor de K_a for 10^{-5}, o valor de K_b deve ser 10^{-9}. Quando HA se torna um ácido mais fraco, A^- torna-se uma base mais forte (mas nunca uma base forte). Ao contrário, quanto maior a força ácida de HA, menor será a força básica de A^-. Contudo, se nem A^- nem HA são fracos, então seus conjugados também não são.*** Se HA é forte (como o HCl), sua base conjugada (Cl^-) é *tão* fraca que não constitui completamente uma base em água.

Usando o Apêndice G

O Apêndice G lista as constantes de dissociação de ácidos. Cada composto é apresentado na sua *forma totalmente protonada*. A metilamina, por exemplo, é apresentada como $CH_3NH_3^+$, que na verdade é o íon metilamônio. O valor de K_a ($2{,}3 \times 10^{-11}$) dado para a metilamina na verdade é o K_a para o íon metilamônio. Para encontrar o K_b para a metilamina, escrevemos $K_b = K_w/K_a = 1{,}0 \times 10^{-14}/2{,}3 \times 10^{-11} = 4{,}3 \times 10^{-4}$.

* *Hidrólise* refere-se a uma reação com a água.
** Quando o K_a aumenta, o pK_a diminui. Quanto menor for o pK_a, mais forte será o ácido.
*** A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco. *Fraco é conjugado a fraco.*

Para ácidos e bases polipróticos, são apresentados vários valores de K_a. O fosfato de piridoxal* é dado na sua forma totalmente protonada, como se segue:[2]



pK_a	K_a
1,4 (POH)	0,04
3,44 (OH)	$3{,}6 \times 10^{-4}$
6,01 (POH)	$9{,}8 \times 10^{-7}$
8,45 (NH)	$3{,}5 \times 10^{-9}$

pK_1 (1,4) é para a dissociação de um dos prótons do fosfato, e pK_2 (3,44) é para o próton da hidroxila. O terceiro próton mais ácido é o outro próton do fosfato, para o qual $pK_3 = 6{,}01$, e o grupo NH^+ é o menos ácido ($pK_4 = 8{,}45$).

10-3 Equilíbrio de Ácido Fraco

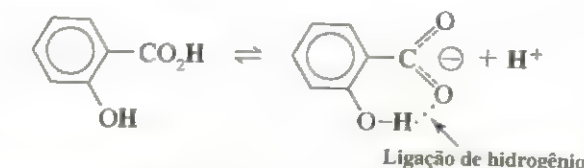
Comparemos a ionização dos ácidos *orto* e *para* hidroxibenzóico:**



Ácido *o*-hidroxibenzóico (ácido salicílico) $pK_a = 2{,}97$

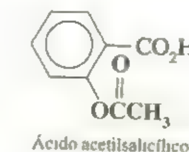
Ácido *p*-hidroxibenzóico $pK_a = 4{,}58$

Por que o isômero orto é 30 vezes mais ácido que o isômero para? Qualquer efeito que aumente a estabilidade do produto da reação conduz a reação adiante. No isômero orto, o produto da reação de dissociação ácida pode formar uma forte ligação de hidrogênio interna:



O isômero para não pode formar tal ligação porque os grupos —OH e —CO_2^- estão muito afastados. Espera-se, pela estabilidade do produto, que a ligação de hidrogênio torne o ácido *o*-hidroxibenzóico mais ácido que o ácido *p*-hidroxibenzóico. Como o isômero orto é o ácido mais forte, sua solução terá um pH menor do que uma solução equimolecular do isômero para.

* O fosfato de piridoxal é um derivado da vitamina B_6.
** O derivado acetilado $\left(CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\right)$ do ácido *o*-hidroxibenzóico é o ingrediente ativo na aspirina.



Ácido acetilsalicílico

Um Problema Típico de Ácido Fraco

O problema é encontrar o pH de uma solução do ácido fraco HA, dados a concentração formal de HA e o valor de K_a. Chamaremos a concentração formal* de F e utilizaremos o tratamento sistemático do equilíbrio:

$$\text{Balanço de carga:} \quad [H^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (10\text{-}6)$$

$$\text{Balanço de massa:} \quad F = [A^-] + [HA] \qquad (10\text{-}7)$$

$$\text{Equilíbrio:} \quad HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (10\text{-}8)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-]$$

Existem quatro equações e quatro incógnitas ($[A^-]$, [HA], $[H^+]$, $[OH^-]$), de modo que o problema estará solucionado se dermos o tratamento algébrico necessário. No entanto, não é tão fácil resolver essas equações simultâneas. Se você as combinar, descobrirá que resultam em uma equação cúbica. Neste ponto, um químico entra e grita: "Espere! Não há razão para se resolver uma equação cúbica. Podemos fazer uma excelente aproximação mais simples. (Além disso, tenho problemas em resolver equações cúbicas.)"

Para qualquer ácido fraco respeitável, a concentração de H^+ resultante da dissociação do ácido será muito maior do que a concentração resultante da dissociação da água. Quando HA se dissocia, produz A^-. Quando H_2O se dissocia, produz OH^-. Se a dissociação do ácido é muito maior do que a dissociação da água, podemos dizer que $[A^-] >> [OH^-]$, e a Eq. 10-6 se reduz a

$$[H^+] \approx [A^-] \qquad (10\text{-}9)$$

Utilizando as Eqs. 10-7, 10-8 e 10-9, podemos resolver o problema. Primeiro estabeleça $[H^+] = x$. A Eq. 10-9 diz que $[A^-]$ é também igual a x. A Eq. 10-7 diz que $[HA] = F - [A^-] = F - x$. Colocando essas expressões na Eq. 10-8, temos

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{F - x}$$

Determinando F = 0,0500 M e $K_a = 1{,}07 \times 10^{-3}$ para o ácido *o*-hidroxibenzóico, a equação se torna facilmente solucionável, porque é apenas uma equação quadrática.

$$\frac{x^2}{0{,}0500 - x} = 1{,}07 \times 10^{-3}$$

$$x^2 + (1{,}07 \times 10^{-3})x - 5{,}35 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 6{,}80 \times 10^{-3} \quad \text{(raiz negativa rejeitada)}$$

$$[H^+] = [A^-] = x = 6{,}80 \times 10^{-3}\ M$$

$$[HA] = F - x = 0{,}0432\ M$$

$$pH = -\log x = 2{,}17$$

A aproximação $[H^+] \approx [A^-]$ é justificável? O pH calculado é 2,17, o que significa que $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}47 \times 10^{-12}$ M.

$$[A^-] \text{ (da dissociação do HA)} = 6{,}80 \times 10^{-3}\ M$$

$$\Rightarrow [H^+] \text{ (da dissociação do HA)} = 6{,}80 \times 10^{-3}\ M$$

$$[OH^-] \text{ (da dissociação do } H_2O) = 1{,}47 \times 10^{-12}\ M$$

$$\Rightarrow [H^+] \text{ da dissociação do } H_2O = 1{,}47 \times 10^{-12}\ M$$

A suposição de que H^+ é derivado principalmente de HA é excelente.**

* *Concentração formal* é o número total de moles de um composto dissolvido em um litro. A concentração formal de um ácido fraco refere-se à quantidade total de HA colocada na solução, independentemente do fato de algumas moléculas terem se transformado em A^-.
** Em uma solução de ácido fraco, H^+ é derivado quase inteiramente do ácido fraco, e não da dissociação da água.

Fração de Dissociação

A **fração de dissociação,** α,* é definida como a fração do ácido na forma A^-:

$$\textit{Fração de dissociação de um ácido:} \quad \alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{x}{x + (F - x)} = \frac{x}{F} \qquad (10\text{-}10)$$

Para o ácido *o*-hidroxibenzóico 0,0500 M, encontramos

$$\alpha = \frac{6{,}80 \times 10^{-3}\ M}{0{,}0500\ M} = 0{,}136$$

Isto é, o ácido está 13,6% dissociado numa concentração formal de 0,0500 M.

A variação de α com a concentração formal está mostrada na Fig. 10-2. Todos os **eletrólitos fracos** (compostos que estão apenas parcialmente dissociados) se dissociam mais quando estão diluídos. Vimos na Fig. 10-2 que o ácido *o*-hidroxibenzóico é mais dissociado do que o ácido *p*-hidroxibenzóico na mesma concentração formal. Isso é razoável, porque o isômero orto é um ácido mais forte que o isômero para. A Demonstração 10-1 exemplifica a condutividade elétrica de eletrólitos fracos. O Boxe 10-1 explica como a fração de dissociação se relaciona com o tingimento de roupas.

A Essência de um Problema de Ácido Fraco

Diante de um problema de cálculo de pH de um ácido fraco, você deve imediatamente perceber que $[H^+] = [A^-] = x$, montar e resolver a equação

$$\textit{Equação para ácidos fracos:} \quad \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = K_a \qquad (10\text{-}11)$$

onde F é a concentração formal de HA. A aproximação $[H^+] = [A^-]$ pode ser ruim somente se o ácido estiver muito diluído ou for muito fraco, o que não constitui um problema prático.

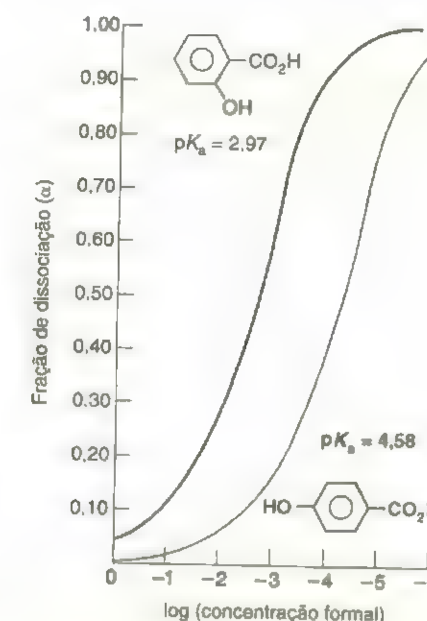
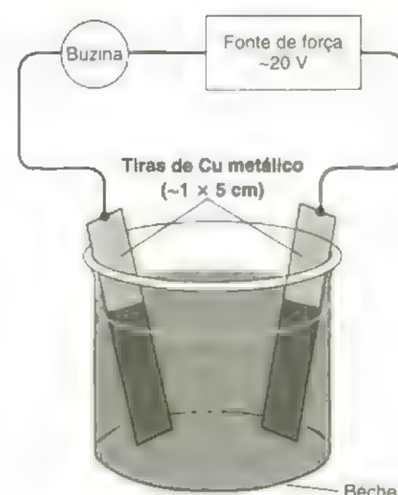


Fig. 10-2 A fração de dissociação de um eletrólito fraco aumenta com a diluição do eletrólito. O ácido mais forte está mais dissociado do que o ácido mais fraco em todas as concentrações.

* α é a fração de HA que foi dissociada: $\alpha = \dfrac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$

Demonstração 10-1 Condutividade de Eletrólitos Fracos[3]



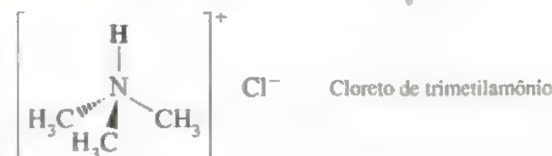
Aparelho para demonstração da condutividade de soluções de eletrólitos.

A condutividade relativa de ácidos ou bases fortes está diretamente relacionada aos seus diferentes graus de dissociação em solução aquosa. Para demonstrar a condutividade, utilizamos uma campainha de alarma piezelétrica da Radio Shack, mas qualquer tipo de campainha ou de lâmpada pode ser usada. A voltagem necessária dependerá da campainha ou da lâmpada escolhida.

Quando uma solução condutora é colocada em um bécher, a buzina toca. Demonstre, primeiro, que a água destilada e uma solução de sacarose não são condutoras. Soluções de eletrólitos fortes, como NaCl ou HCl, são condutoras. Compare os eletrólitos fortes e fracos demonstrando que 1 mM de HCl apresenta um som alto, enquanto 1 mM de ácido acético apresenta um som baixo ou nenhum som. Com ácido acético 10 mM, a força do som varia sensivelmente quando os eletrodos são trocados de lugar dentro do bécher.

EXEMPLO Um Problema de Ácido Fraco

Encontre o pH de uma solução de cloreto de trimetilamônio 0,100 M.



Cloreto de trimetilamônio

SOLUÇÃO Primeiro devemos perceber que sais desse tipo estão *completamente dissociados* para produzir $(CH_3)_3NH^+$ e Cl^-. Podemos então reconhecer que o íon trimetilamônio é um ácido fraco, constituindo-se no ácido conjugado da trimetilamina, $(CH_3)_3N$, uma base fraca. O Cl^- não possui propriedades básicas e nem ácidas e deve ser ignorado. Olhando no Apêndice G, encontramos o íon trimetilamônio listado sob o nome trimetilamina, mas desenhado como o íon trimetilamônio. O valor de pK_a é 9,800, então,

$$K_a = 10^{-pK_a} = 1{,}58 \times 10^{-10}$$

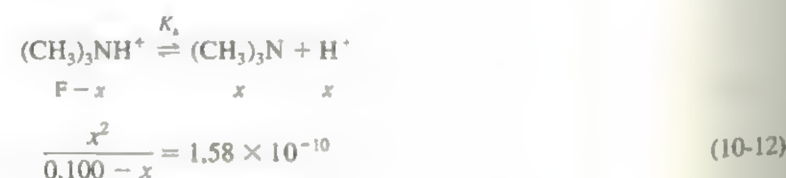
A partir daqui, tudo declina.

$$\underset{F-x}{(CH_3)_3NH^+} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{(CH_3)_3N} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}58 \times 10^{-10} \quad (10\text{-}12)$$

$$x = 3{,}97 \times 10^{-6}\ M \Rightarrow pH = 5{,}40$$

Uma boa dica: A Eq. (10-11) pode sempre ser resolvida com a fórmula quadrática. Entretanto, um método mais fácil que vale a pena tentar primeiro é desprezar x no denominador. Se o valor calculado de x se mostrar muito menor que F, então sua aproximação foi boa e você não precisa usar a equação quadrática. Para a Eq. (10-12), a aproximação funciona assim:

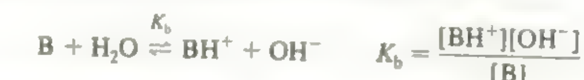


$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}100} = 1{,}58 \times 10^{-10} \Rightarrow$$
$$x = \sqrt{(0{,}100)(1{,}58 \times 10^{-10})} = 3{,}97 \times 10^{-6}\ M$$

A solução aproximada ($x \approx 3{,}97 \times 10^{-6}$) é muito menor que o termo 0,100 no denominador da Eq. (10-12). Portanto, a solução aproximada é boa. Uma maneira prática razoável é aceitar a aproximação se x for menor que 1% de F.

10-4 Equilíbrio de Base Fraca

O tratamento dado às bases fracas é quase o mesmo dado aos ácidos fracos.



$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Supomos que quase todos os OH^- são provenientes da reação de B + H_2O, e poucos são resultantes da dissociação de H_2O. Classificando $[OH^-] = x$, podemos também determinar $[BH^+] = x$, porque um BH^+ é produzido para cada OH^-. Chamando de F a concentração formal da base (= [B] + [BH^+]), escrevemos

$$[B] = F - [BH^+] = F - x$$

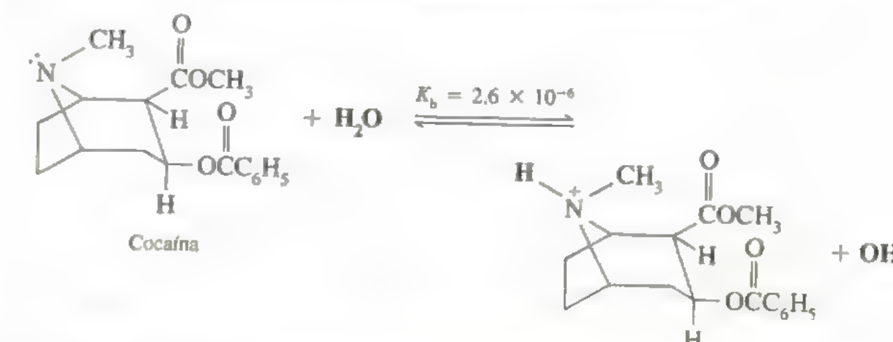
Colocando esses valores dentro da expressão de equilíbrio K_b, temos

$$\textit{Equação para base fraca:} \quad \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{F - x} = K_b \quad (10\text{-}13)$$

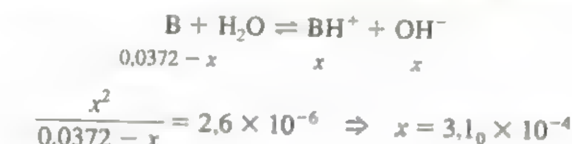
que se assemelha muito a um problema de ácido fraco,* com a exceção de que agora $x = [OH^-]$.

Um Problema Típico de Base Fraca

Trabalhemos com um problema que utiliza a base fraca cocaína como exemplo.



Se a concentração formal é 0,0372 M, o problema é formulado da seguinte maneira:



$$\underset{0{,}0372-x}{B} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}0372 - x} = 2{,}6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 3{,}1_0 \times 10^{-4}$$

Como $x = [OH^-]$, podemos escrever

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/3{,}1_0 \times 10^{-4} = 3{,}2_2 \times 10^{-11}$$
$$pH = -\log[H^+] = 10{,}49$$

Este é um pH aceitável para uma base fraca.

Qual a fração de cocaína que reagiu com a água? Podemos formular α para uma base, chamada de **fração de associação**, como a fração:

$$\textit{Fração de associação de uma base:} \quad \alpha = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = \frac{x}{F} = 0{,}0083 \quad (10\text{-}14)$$

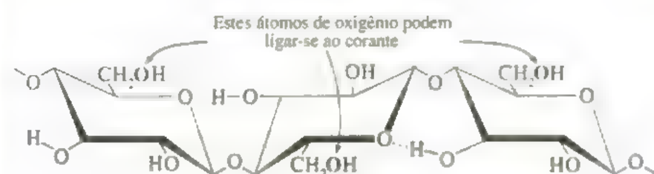
Somente 0,83% da base reagiu.

* Um problema de base fraca possui o mesmo cálculo algébrico que um problema de ácido fraco, exceto que $K = K_b$ e $x = [OH^-]$.

Questão Considerando a resposta final, é justificável o desprezo da dissociação da água como uma fonte de OH^-? Qual a concentração de OH^- produzida pela dissociação de H_2O nesta solução?

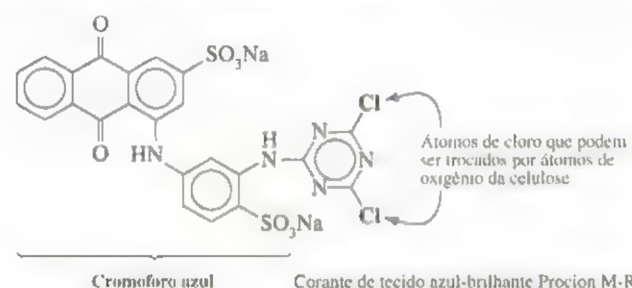
Boxe 10-1 Fábricas de Corantes e a Fração de Dissociação[4]

Tecidos de algodão são compostos principalmente de celulose, um polímero com repetidas unidades do açúcar glicose:

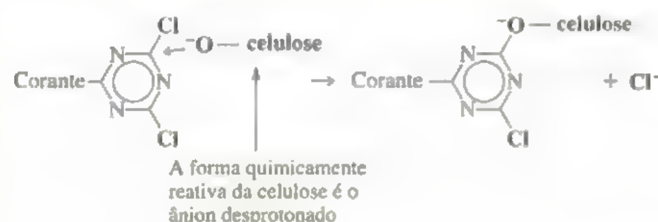


Estrutura da celulose. A ligação de hidrogênio entre as unidades de glicose ajuda a tornar a estrutura rígida.

Corantes são moléculas coloridas que podem formar ligações covalentes com o tecido. Por exemplo, o azul-brilhante Procion M-R é um corante com um *cromóforo* (a parte colorida) azul ligado a um anel de diclorotriazina reativo:

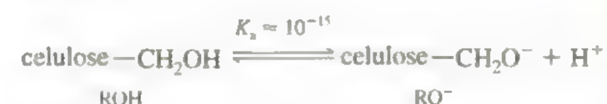


Os átomos de oxigênio dos grupos —CH_2OH na celulose podem substituir os átomos de Cl do corante para formar ligações covalentes que fixam permanentemente o corante ao tecido:



Após tingido em água fria, o excesso de corante é removido com uma lavagem de água quente. Durante a lavagem a quente, o segundo grupo Cl do corante é substituído por uma segunda molécula de celulose ou por uma molécula de água (formando corante—OH).

A forma quimicamente reativa da celulose é a sua base conjugada:



Para promover a dissociação do próton da celulose—CH_2OH, o tingimento é feito em solução de carbonato de sódio com um pH em torno de 10,6. A fração de espécies de celulose reativa é dada pela fração de dissociação do ácido fraco em pH 10,6:

$$\text{fração de dissociação} = \frac{[RO^-]}{[ROH] + [RO^-]} \approx \frac{[RO^-]}{[ROH]}$$

Como a fração de dissociação de um ácido muito fraco é muito pequena, $[ROH] >> [RO^-]$ no denominador, que é então aproximadamente igual a [ROH]. O quociente $[RO^-]/[ROH]$ pode ser calculado do K_a e do pH:

$$K_a = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]} \Rightarrow \frac{[RO^-]}{[ROH]} = \frac{K_a}{[H^+]} \approx \frac{10^{-15}}{10^{-10,6}} = 10^{-4,4} \approx \text{fração de dissociação}$$

Apenas um grupo celulose—OH em 10^4 está na forma reativa em pH 10,6.

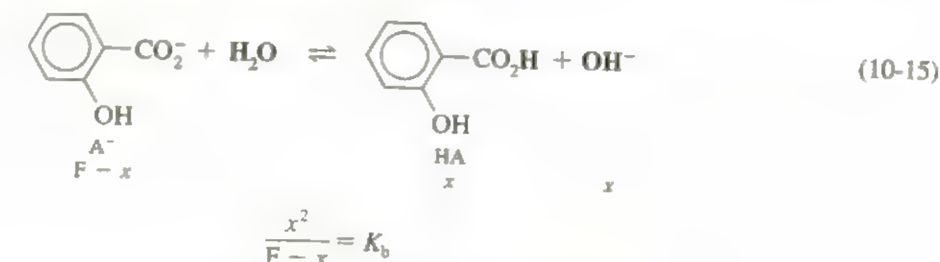
Ácidos e Bases Conjugados — Revistos

Notamos anteriormente que **a base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca**, e **o ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco**. Também derivamos uma relação extremamente importante entre as constantes de equilíbrio para um par conjugado ácido-base:* $K_a \cdot K_b = K_w$.

* HA e A^- são um par conjugado ácido-base. Logo, BH^+ e B também o são.

Na Seção 10-3, consideramos os ácidos *o*- e *p*-hidroxibenzóico, designados como HA. Agora consideraremos suas bases conjugadas. O sal *o*-hidroxibenzoato de sódio, por exemplo, irá se dissolver para dar Na^+ (que não possui química ácido-base) e *o*-hidroxibenzoato, que é uma base fraca.*

A química ácido-base é a reação do *o*-hidroxibenzoato com a água.



(10-15)

$$\frac{x^2}{F - x} = K_b$$

A partir do valor de K_a de cada isômero, podemos calcular K_b para a base conjugada.

Isômero do ácido hidroxibenzóico	K_a	K_b
Orto	$1,07 \times 10^{-3}$	$9,35 \times 10^{-12}$
Para	$2,63 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-10}$

Utilizando cada valor de K_b, e deixando F = 0,0500 M, encontramos

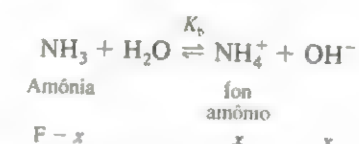
pH do *o*-hidroxibenzoato 0,0500 M = 7,83
pH do *p*-hidroxibenzoato 0,0500 M = 8,64

Estes são valores de pH aceitáveis para as soluções de bases fracas. Além disso, como se esperava, a base conjugada do ácido mais forte é a base mais fraca.

EXEMPLO Um Problema de Base Fraca

Encontre o pH de uma solução de amônia 0,10 M.

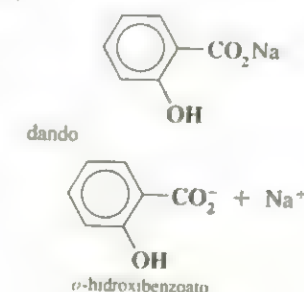
SOLUÇÃO Quando a amônia é dissolvida em água, sua reação é



No Apêndice G encontramos o íon amônio, NH_4^+, listado após a amônia. O pK_a para o íon amônio é 9,244. Portanto, o K_b para a NH_3 é

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14,00}}{10^{-9,244}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

* Em solução aquosa,



Para encontrar o pH da NH_3 0,10 M, construímos e resolvemos a equação

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,10 - x} = K_b = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 1,3_1 \times 10^{-3}\ M$$

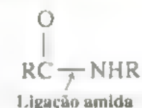
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 7,6_1 \times 10^{-12}\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = 11,12$$

10-5 Tampões

Uma solução tamponada resiste a uma mudança no pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando ocorre uma diluição. O **tampão** consiste numa mistura de um ácido e sua base conjugada. É preciso ter quantidades comparáveis de ácido e base conjugados (digamos, com um fator de 10) para exercer uma ação tamponante significativa.

A importância dos tampões em todas as áreas da ciência é imensa. Os bioquímicos são particularmente interessados nos tampões porque o funcionamento apropriado de qualquer sistema biológico depende do pH. Por exemplo, a Fig. 10-3 mostra como a taxa de uma reação particular catalisada por enzima varia com o pH. Para que um organismo sobreviva, ele deve controlar o pH de cada compartimento subcelular de maneira que cada uma de suas reações catalisadas por enzimas ocorra à taxa apropriada.



Misturando um Ácido Fraco com Sua Base Conjugada

Se você misturar A moles de um ácido fraco com B moles de sua base conjugada, o número de moles de ácido fica próximo a A e o número de moles da base permanece próximo a B. Muito poucas reações ocorrem para mudar uma ou outra concentração.

Para compreender a razão disso, veja as reações de K_a e de K_b em termos do princípio de Le Châtelier. Considere um ácido com $pK_a = 4,00$ e sua base conjugada com $pK_b = 10,00$. Vamos calcular a fração do ácido que se dissocia numa solução 0,10 M de HA.



$$\underset{0,10-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad pK_a = 4,00$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 3,1 \times 10^{-3}$$

$$\text{fração de dissociação} = \alpha = \frac{x}{F} = 0,031$$

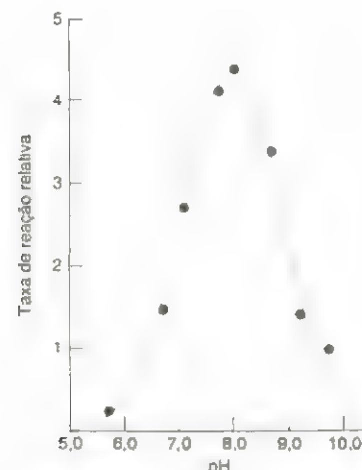
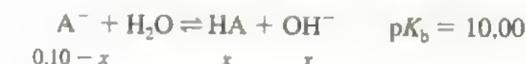


Fig. 10-3 Dependência do pH da taxa de clivagem da ligação amida pela enzima quimotripsina. A taxa próximo de pH 8 é o dobro da taxa próxima de pH 7 ou de pH 9. A quimotripsina ajuda a digestão de proteínas no intestino. [M. L. Bender, G. E. Clement, F. J. Kézdy, and H. A. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3680.]

O ácido está somente 3,1% dissociado nessas condições.

Em uma solução contendo 0,10 mol de A^- dissolvido em 1,00 L, a dimensão da reação de A^- com a água é ainda menor:



$$\underset{0,10-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad pK_b = 10,00$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \Rightarrow x = 3,2 \times 10^{-6}$$

$$\text{fração de associação} = \alpha = \frac{x}{F} = 3,2 \times 10^{-5}$$

HA *se dissocia muito pouco, e a adição de* A^- *extra à solução tornará a dissociação de* HA *menor ainda. De forma semelhante,* A^- *não reage muito com a água, e a adição de* HA *extra tornará* A^- *menos reativo.* Se 0,050 mol de A^- mais 0,036 mol de HA são adicionados à água, teremos perto de 0,050 mol de A^- e perto de 0,036 mol de HA na solução no equilíbrio.

A aproximação de que as concentrações de HA e A^- permaneçam constantes falha para soluções diluídas ou em extremos de pH. Iremos testar a validade da aproximação no final deste capítulo.

Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação central para tampões é a **equação de Henderson-Hasselbalch**,* apenas uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de K_a.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log K_a = \log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Equação de Henderson-Hasselbalch: $$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (10\text{-}16)$$

A equação de Henderson-Hasselbalch nos mostra o pH de uma solução, desde que saibamos a razão das concentrações do ácido e da base conjugados, bem como o pK_a do ácido. Se uma solução é preparada a partir da base fraca B e de seu ácido conjugado, a equação análoga é

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \qquad (10\text{-}17)$$

(pK_a aplica-se a *este* ácido)

onde pK_a é a constante de dissociação ácida do ácido fraco BH^+. As características importantes das Eqs. 10-16 e 10-17 são que a base (A^- ou B) aparece no numerador de ambas as equações, e a constante de equilíbrio é K_a do ácido no denominador.

Desafio Mostre que, quando as atividades não são desprezadas, a forma correta da equação de Henderson-Hasselbalch é

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \qquad (10\text{-}18)$$

Propriedades da Equação de Henderson-Hasselbalch

Na Eq. 10-16 você pôde ver que se $[A^-] = [HA]$, então $pH = pK_a$:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log 1 = pK_a$$

* Os nomes de Henderson e Hasselbalch aparecem associados à Eq. 10-16 porque eles reconheceram que as concentrações $[A^-]$ e [HA] podem ser iguais às suas concentrações formais e estiveram entre as primeiras pessoas a aplicar a equação a problemas práticos.

Independentemente da complexidade de uma solução, quando pH = pK_a, [A^-] deve ser igual a [HA]. Essa relação é verdadeira porque *todo equilíbrio deve ser satisfeito simultaneamente em qualquer solução em equilíbrio*. Se existem 10 ácidos e bases diferentes em uma solução, as 10 formas da Eq. 10-16 devem todas apresentar o mesmo pH, porque **existe somente uma concentração de H^+ na solução**.

Um outro aspecto da equação de Henderson-Hasselbalch é que para qualquer mudança de potência de 10 na razão [A^-]/[HA], o pH muda em uma unidade (Tabela 10-1). Com o aumento da base (A^-), o pH aumenta. Com o aumento do ácido (HA), o pH diminui. Para qualquer par conjugado ácido-base, pode-se dizer, por exemplo, que se pH = pK_a − 1, deve haver 10 vezes tanto HA quanto A^-. Portanto, 10/11 estão na forma de HA e 1/11 está na forma de A^-.

Tabela 10-1 Efeito de [A^-]/[HA] no pH

[A^-]/[HA]	pH
100:1	pK_a + 2
10:1	pK_a + 1
1:1	pK_a
1:10	pK_a − 1
1:100	pK_a − 2

EXEMPLO Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch

Hipoclorito de sódio (NaOCl, o ingrediente ativo de quase todos os alvejantes) foi dissolvido numa solução tamponada em pH 6,20. Encontre a razão [OCl^-]/[HOCl] nesta solução.

SOLUÇÃO No Apêndice G encontramos que pK_a = 7,53 para o ácido hipocloroso, HOCl. O pH é conhecido, portanto a razão [OCl^-]/[HOCl] pode ser calculada a partir da equação de Henderson-Hasselbalch.

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$6{,}20 = 7{,}53 + \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$-1{,}33 = \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

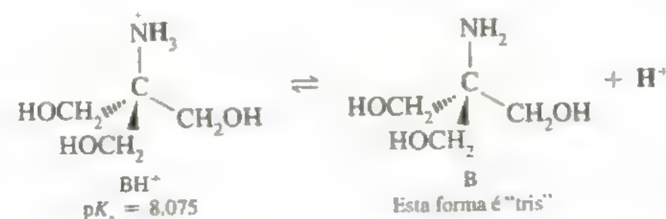
$$10^{-1{,}33} = 10^{\log([OCl^-]/[HOCl])} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$0{,}047 = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

Encontrar a razão [OCl^-]/[HOCl] requer o conhecimento apenas do pH e do pK_a. Não precisamos saber quanto NaOCl foi adicionado, e nem o volume.

Um Tampão em Ação

Para fins de ilustração, escolhemos um tampão bastante utilizado chamado "tris", abreviação de tris(hidroximetil)aminometano.



No Apêndice G encontramos o pK_a de 8,075 para o ácido conjugado do tris. Um exemplo de um sal que contém o cátion BH^+ é o tris cloridrato, que é BH^+Cl^-. Quando BH^+Cl^- é dissolvido em água, ele se dissocia em BH^+ e Cl^-.

EXEMPLO Uma Solução-Tampão

Encontre o pH de uma solução preparada pela dissolução de 12,43 g de tris (PM 121,136) mais 4,67 g de tris cloridrato (PM 157,597) em 1,00 L de água.

SOLUÇÃO As concentrações de B e BH^+ adicionadas à solução são

$$[B] = \frac{12{,}43\ g/L}{121{,}136\ g/mol} = 0{,}1026\ M \qquad [BH^+] = \frac{4{,}67\ g/L}{157{,}597\ g/mol} = 0{,}0296\ M$$

Supondo que o que misturamos permanece na mesma forma, podemos simplesmente colocar essas concentrações na equação de Henderson-Hasselbalch para encontrar o pH:

$$pH = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]} = 8{,}075 + \log\frac{0{,}1026}{0{,}0296} = 8{,}61$$

Note que *o volume da solução é irrelevante*, porque o volume é cancelado no numerador e no denominador do termo logarítmico:

$$pH = pK_a + \log\frac{\text{número de moles de B}/\cancel{\text{L de solução}}}{\text{número de moles de BH}^+/\cancel{\text{L de solução}}}$$

$$= pK_a + \log\frac{\text{número de moles de B}}{\text{número de moles de BH}^+}$$

EXEMPLO Efeito da Adição de um Ácido em um Tampão

Se adicionarmos 12,0 mL de HCl 1,00 M à solução utilizada no exemplo anterior, qual será o novo pH?

SOLUÇÃO A chave para este problema é perceber que, *quando um ácido forte é adicionado a uma base fraca, ambos reagem completamente para produzir* BH^+ (veja o Boxe 10-2). Estamos adicionando 12,0 mL de HCl 1,00 M, que contém (0,0120 L)(1,00 mol/L) = 0,0120 mol de H^+. Essa grande quantidade de H^+ consumirá 0,0120 mol de B para criar 0,0120 mol de BH^+, o qual é convenientemente mostrado numa pequena tabela:

	B (tris)	+	H^+ (do HCl)	→	BH^+
Número de moles iniciais:	0,1026		0,0120		0,0296
Número de moles finais:	0,0906		—		0,0416
	(0,1026 − 0,0120)				(0,0296 + 0,0120)

A informação na tabela nos permite calcular o pH:

$$pH = pK_a + \log\frac{\text{número de moles de B}}{\text{número de moles de BH}^+}$$

$$= 8{,}075 + \log\frac{0{,}0906}{0{,}0416} = 8{,}41$$

O volume da solução é irrelevante.

Questão O pH muda para a direita quando HCl é adicionado?

O exemplo anterior ilustra que *o pH de um tampão não se modifica muito quando é adicionada uma quantidade limitada de um ácido ou de uma base forte*. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M modificou o pH de 8,61 para 8,41. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M a 1,00 L de solução não-tamponada diminuiria o pH para 1,93.

Mas *por que* um tampão resiste a mudanças no pH? Isso ocorre porque o ácido ou base forte é consumido por B ou BH^+. Se você adicionar HCl ao tris, B é convertido em BH^+. Se você adicionar NaOH, BH^+ é convertido em B. Enquanto você não consumir B ou BH^+ adicionando muito HCl ou NaOH, o termo logarítmico da equação de

Henderson-Hasselbalch não mudará muito e o pH também não sofrerá mudança significativa. A Demonstração 10-2 ilustra o que acontece quando o tampão é consumido. O tampão possui o seu máximo de capacidade para resistir a mudanças no pH quando pH = pK_a. Retornaremos a este ponto mais adiante.

EXEMPLO Calculando Como se Prepara uma Solução-Tampão

Quantos mililitros de NaOH 0,500 M devem ser adicionados a 10,0 g de tris cloridrato para se alcançar um pH de 7,60 em um volume final de 250 mL?

SOLUÇÃO O número de moles de tris cloridrato em 10,0 g é (10,0 g)/(157,597 g/mol) = 0,0635. Podemos fazer uma tabela para ajudar na resolução do problema:

Reação com OH^-:	BH^+	+	OH^-	→	B
Número de moles iniciais:	0,0635		x		—
Número de moles finais:	0,0635 − x		—		x

A equação de Henderson-Hasselbalch nos permite encontrar x, porque sabemos o pH e o pK_a:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$$

$$7{,}60 = 8{,}075 + \log \frac{x}{0{,}0635 - x}$$

$$-0{,}475 = \log \frac{x}{0{,}0635 - x}$$

$$10^{-0{,}475} = \frac{x}{0{,}0635 - x} \Rightarrow x = 0{,}0159 \text{ mol}$$

Essa porção de moles de NaOH está contida em

$$\frac{0{,}0159 \text{ mol}}{0{,}500 \text{ mol/L}} = 0{,}0318 \text{ L} = 31{,}8 \text{ mL}$$

Boxe 10-2 Forte Mais Fraco Reagem Completamente

Um ácido forte reage com uma base fraca essencialmente "por completo" porque a constante de equilíbrio é grande.

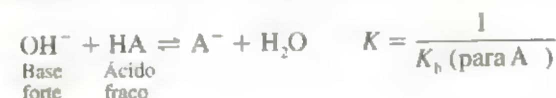


$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad K = \frac{1}{K_a(\text{para } BH^+)}$$

Se B é o tris(hidroximetil)aminometano, então a constante de equilíbrio para a reação com o HCl é

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-8{,}075}} = 1{,}2 \times 10^8$$

Uma base forte reage "completamente" com um ácido fraco porque a constante de equilíbrio é, de novo, muito grande.

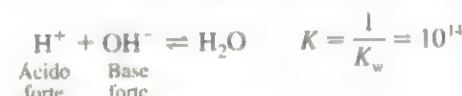


$$OH^- + HA \rightleftharpoons A^- + H_2O \qquad K = \frac{1}{K_b(\text{para } A^-)}$$

Se HA é o ácido acético, então a constante de equilíbrio para a reação com o NaOH é

$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a(\text{para HA})}{K_w} = 1{,}7 \times 10^9$$

A reação de um ácido forte com uma base forte é ainda mais completa do que uma reação forte mais fraco:



$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad K = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

Se você misturar um ácido forte, uma base forte, um ácido fraco e uma base fraca, os ácidos e bases fortes neutralizarão cada um até que um seja consumido. O ácido ou base forte remanescente reagirá então com a base ou ácido fracos.

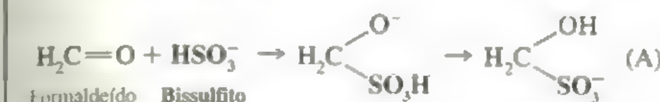
Demonstração 10-2 Como Funciona um Tampão

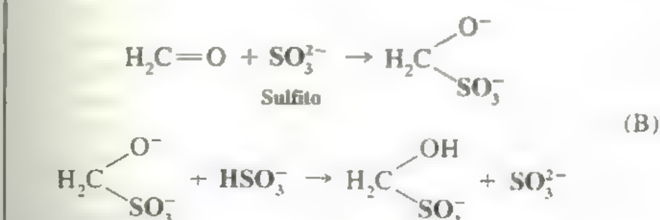
Um tampão resiste a mudanças de pH porque a adição de ácido ou de base é consumida pelo tampão. À medida que o tampão é consumido, ele se torna menos resistente a mudanças no pH.

Nesta demonstração,[5] prepara-se uma mistura contendo aproximadamente uma razão molar 10:1 de $HSO_3^-:SO_3^{2-}$. Como pK_a para o HSO_3^- é 7,2, o pH deve ser de cerca de

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 7{,}2 + \log \frac{1}{10} = 6{,}2$$

Quando formaldeído é adicionado, a reação líquida é o consumo de HSO_3^-, e não o de SO_3^{2-}.





(Na etapa A, o bissulfito é consumido diretamente. Na etapa B, a reação líquida é a destruição do HSO_3^-, sem nenhuma mudança na concentração de SO_3^{2-}.)

Podemos preparar uma tabela mostrando como o pH pode mudar com a reação de HSO_3^-.

Percentagem de reação completada	$[SO_3^{2-}]:[HSO_3^-]$	pH calculado
0	1 : 10	6,2
90	1 : 1	7,2
99	1 : 0,1	8,2
99,9	1 : 0.01	9,2
99,99	1 : 0,001	10,2

Você pode ver que, completados 90%, o pH aumenta cerca de 1 unidade. Nos próximos 9% de reação, o pH subirá mais uma unidade. Ao final da reação, a mudança no pH deverá ser muito abrupta.

Na reação relógio do formaldeído, este é adicionado a uma solução contendo HSO_3^-, SO_3^{2-} e fenolftaleína como indicador. A fenolftaleína é incolor em pH abaixo de 8,0 e vermelha acima deste pH. A solução permanece incolor por mais de um minuto. De repente, o pH sobe e o líquido se torna rosa. O acompanhamento do pH com um eletrodo de vidro apresentou os resultados mostrados no gráfico seguinte.

Procedimento: Todas as soluções devem ser de preparo recente. Prepare uma solução de formaldeído diluindo 9 mL de

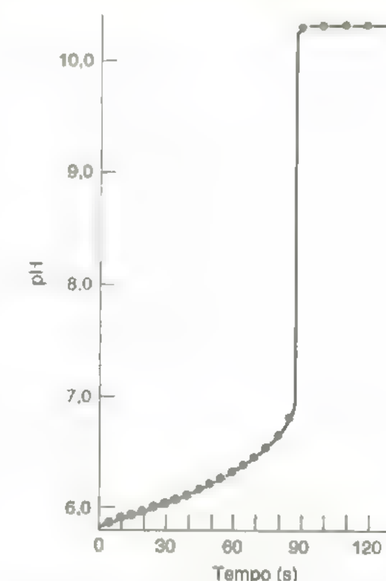


Gráfico de pH versus tempo na reação relógio do formaldeído.

formaldeído 37% em peso a 100 mL. Dissolva 1,5 g de $NaHSO_3$ e 0,18 g de Na_2SO_3 em 400 mL de água, e adicione ~1 mL do indicador fenolftaleína à solução (Tabela 12-4). Adicione 23 mL da solução de formaldeído à solução de tampão bem misturada para iniciar a reação relógio. O tempo de reação pode ser ajustado pela mudança da temperatura, das concentrações ou do volume.



Preparando um Tampão na Vida Real!

Se você realmente quisesse preparar um tampão tris de pH 7,60, você *não* deveria fazê-lo calculando* o que misturar. Suponha que você deseja preparar 1,00 L de tampão contendo tris 0,100 M a um pH de 7,60. Você deve ter tris cloridrato sólido disponível e uma solução NaOH aproximadamente 1 M. Eis o modo de fazê-lo:

Etapa 1. Pese 0,100 mol de tris cloridrato e dissolva em um bécher contendo cerca de 800 mL de água.

* Razões por que um cálculo estaria errado:

1. Você deve ter ignorado os coeficientes de atividade.
2. A temperatura não deve ter sido acertada.
3. As aproximações de que $[HA] = F_{HA}$ e $[A^-] = F_{A^-}$ podem estar erradas.
4. O pK_a relacionado para o tris em sua tabela favorita provavelmente não é o que você mediu no seu laboratório.
5. Você provavelmente cometeu um erro de aritmética em alguma etapa.

Etapa 2. Coloque o eletrodo de pH na solução e monitore o pH.
Etapa 3. Adicione a solução de NaOH até o pH estar exatamente em 7,60.
Etapa 4. Transfira a solução para um balão volumétrico e lave o bécher algumas vezes. Adicione as águas de lavagem ao balão volumétrico.
Etapa 5. Dilua até a marca e homogeneize.

Você não deve simplesmente adicionar a quantidade calculada de NaOH porque isso não lhe dará exatamente o pH desejado. A razão para o uso de 800 mL de água na primeira etapa é que o volume estará razoavelmente próximo do volume final durante o ajuste do pH. Caso contrário, o pH mudará ligeiramente quando a amostra for diluída ao seu volume final e a força iônica mudar.

Capacidade Tamponante

A **capacidade tamponante**, β, é a medida de quanto uma solução resiste a mudanças no pH quando um ácido ou base forte é adicionado. A capacidade tamponante é definida como

$$\textit{Capacidade tamponante:}\quad \beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} \qquad (10\text{-}19)$$

onde C_a e C_b são o número de moles de ácido forte e de base forte por litro necessários para produzir a mudança de uma unidade no pH. Quanto maior for o valor de β, mais resistente à variação de pH será a solução.

A Fig. 10-4a mostra o gráfico de C_b versus pH para uma solução contendo HA 0,100 F com $pK_a = 5{,}00$. A ordenada (C_b) é a concentração formal de base forte necessária para ser misturada com HA 0,100 F para dar o pH indicado. Por exemplo, uma solução contendo OH^- 0,050 F mais HA 0,100 F deve ter um pH de 5,00 (desprezando as atividades).

A curva na Fig. 10-4b, que é a derivada da curva superior, mostra a capacidade tamponante para o mesmo sistema. A característica mais notável da capacidade tamponante é que ela alcança um máximo quando $pH = pK_a$; ou seja, *um tampão é mais eficaz em resistir à mudança de pH quando* $pH = pK_a$ (isto é, quando $[HA] = [A^-]$).

Na escolha de um tampão para um experimento, você deve *buscar um cujo* pK_a *seja o mais próximo possível do pH desejado. A faixa de pH útil de um tampão geralmente é considerada* $pK_a \pm 1$ *unidade de pH*. Fora dessa faixa, não existe o bastante nem de ácido fraco e nem de base fraca para reagir com o ácido ou com a base adicionados. Evidentemente, a capacidade tamponante pode ser aumentada pelo aumento da concentração do tampão.

A curva da capacidade tamponante na Fig. 10-4b continua ascendente em pH alto (e em pH baixo, que não está mostrado) simplesmente porque existe uma alta concentração de OH^- em pH alto (ou H^+ em pH baixo). A adição de uma pequena quantidade de ácido ou base a uma grande quantidade de OH^- (ou H^+) não terá um efeito muito grande no pH. Uma solução de pH alto é tamponada pelo par ácido conjugado-base conjugada H_2O/OH^-. Uma solução de pH baixo é tamponada pelo par ácido conjugado-base conjugada H_3O^+/H_2O.

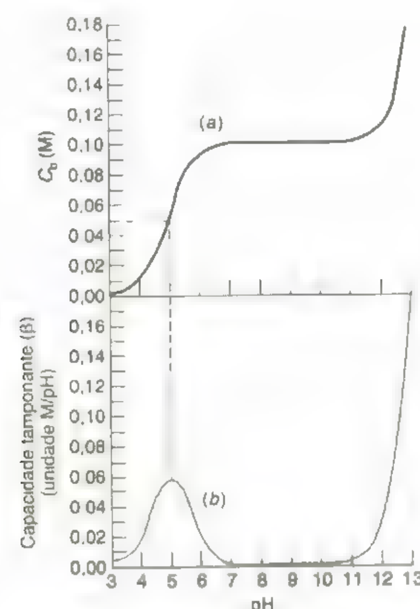


Fig. 10-4. (*a*) C_b versus pH para uma solução contendo HA 0,100 F com $pK_a = 5{,}00$. (*b*) Capacidade tamponante versus pH para o mesmo sistema que alcança um máximo quando $pH = pK_a$. A curva de baixo é a derivada da curva de cima.

A Tabela 10-2 lista os valores de pK_a para tampões comuns que são amplamente utilizados em bioquímica. A mensuração de pH com eletrodos de vidro e os tampões utilizados pelo U. S. National Institute of Standards and Technology para definir a escala de pH estão descritos no Cap. 15.

Tabela 10-2 Estruturas e valores de pK_a para os tampões mais comumente usados

Nome	Estrutura[a]	pK_a (~ 25° C)	Peso da fórmula
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}_3PO_4$	2,15 (pK_1)	97,995
Ácido cítrico	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2\mathbf{H})CH_2CO_2\mathbf{H}$	3,13 (pK_1)	192,125
Ácido fórmico	$HCO_2\mathbf{H}$	3,74	46,026
Ácido succínico	$\mathbf{H}O_2CCH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	4,21 (pK_1)	118,089
Ácido cítrico	$\mathbf{H}_2(\text{citrato})^-$	4,76 (pK_2)	192,125
Ácido acético	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	4,76	60,053
Ácido succínico	$\mathbf{H}(\text{succinato})^-$	5,64 (pK_2)	118,089
Ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico (MES)	$O(C_4H_8)\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	6,15	195,240
Ácido cacodílico	$(CH_3)_2AsO_2\mathbf{H}$	6,19	153,033
Ácido cítrico	$\mathbf{H}(\text{citrato})^{2-}$	6,40 (pK_3)	192,125
Ácido *N*-2-acetamidoiminodiacético (ADA)	$H_2NC(=O)CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}(CH_2CO_2^-)(CH_2CO_2\mathbf{H})$	6,60	190,156
1,3-bis[tris(hidroximetil)metilamino]propano (BIS-TRIS propano)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}\mathbf{H}_2(CH_2)_3NHC(CH_2OH)_3$	6,80	283,345
Ácido piperazina-*N,N'*-bis(ácido 2-etanossulfônico) PIPES	$^-O_3SCH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}(C_4H_8)\mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2SO_3^-$	6,80	302,373
Ácido *N*-2-acetamido-2-aminoetanossulfônico (ACES)	$H_2NC(=O)CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}_2CH_2CH_2SO_3^-$	6,85[b]	182,200
Ácido 3-(*N*-morfolino)-2-hidroxipropanossulfônico (MOPSO)	$O(C_4H_8)\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$	6,93[b]	225,265
Cloridrato de imidazol	$\mathbf{H}\overset{+}{N}(C_3H_3)NH\ Cl^-$	6,99	104,539
Ácido 3-(*N*-morfolino)propanossulfônico (MOPS)	$O(C_4H_8)\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,20	209,266
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}_2PO_4^-$	7,20 (pK_2)	97,995
Ácido *N*-tris(hidroximetil)metil-2-aminoetanossulfônico (TES)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}\mathbf{H}_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,50	229,254
Ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N'*-2-etanossulfônico (HEPES)	$HOCH_2CH_2N(C_4H_8)\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	7,56[b]	238,308

[a] A forma protonada de cada molécula é mostrada. Os átomos de hidrogênio ácidos são mostrados em **negrito**. Diversos tampões nesta tabela são amplamente utilizados em pesquisas biomédicas devido às suas ligações relativamente fracas aos íons metálicos e à sua inércia fisiológica (C. L. Bering, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 803). Entretanto, os tampões ADA, BICINA, ACES e TES têm uma capacidade de ligação com o metal maior do que a que se pensava anteriormente (R. Nakon and C. R. Krishnamoorthy, *Science* **1983**, *221*, 749). Tampões de lutidina para a faixa de pH entre 3 e 8 com potência de ligação com o metal limitada foram descritos por U. Bips, H. Elias, M. Hauröder, G. Kleinhans, S. Pfeifer, and K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3862.

[b] A dependência de temperatura e da força iônica em relação ao pH pode ser encontrada para os seguintes tampões nas seguintes referências: HEPES — D. Feng, W. F. Koch, and Y. C. Wu, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1400; MOPSO — Y. C. Wu, P. A. Berezansky, D. Feng and W. F. Koch, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1084; ACES e CHES — R. N. Roy, J. Bice, J. Greer, J. A. Carlsten, J. Smithson, W. S. Good, C. P. Moore, L. N. Roy, and K. M. Kuhler, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 41.

Tabela 10-2 Estruturas e valores de pK_a para os tampões mais comumente usados (continuação)

Nome	Estrutura[a]	pK_a (~ 25° C)	Peso da fórmula
Ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N'*-3-propanossulfônico (HEPPS)	$HOCH_2CH_2N\langle\rangle \overset{+}{N}HCH_2CH_2CH_2SO_3^-$	8,00	252,335
N-tris(hidroximetil)metilglicina (TRICINA)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2CO_2^-$	8,15	179,173
Cloridrato de glicinamida	$H_3\overset{+}{N}CH_2C(=O)NH_2\ Cl^-$	8,20	110,543
Cloridrato de tris(hidroximetil)aminometano (TRIS cloridrato)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_3Cl^-$	8,08	157,597
N,N-bis(2-hidroxietil)glicina (BICINA)	$(HOCH_2CH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CO_2^-$	8,35	163,174
Glicilglicina	$H_3\overset{+}{N}CH_2C(=O)NHCH_2CO_2^-$	8,40	132,119
Ácido bórico	$B(OH)_3$	9,24 (pK_1)	61,833
Ácido cicloexilaminoetanossulfônico (CHES)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	9,39[b]	207,294
Ácido 3-(cicloexilamino)propanossulfônico (CAPS)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	10,40	221,321
Ácido fosfórico	HPO_4^{2-}	12,15 (pK_3)	97.995
Ácido bórico	$OB(OH)_2^-$	12,74 (pK_2)	61.833

O pH do Tampão Depende da Força Iônica e da Temperatura

A equação de Henderson-Hasselbalch *correta*, 10-18, inclui os coeficientes de atividade. A falta de inclusão dos coeficientes de atividade é a principal razão por que os valores de pH calculados não estão perfeitamente de acordo com os valores de pH medidos. Os coeficientes de atividade também prevêem que o pH de um tampão irá variar com a força iônica. A adição de um sal inerte (como o NaCl) ou a alteração do volume do tampão irão modificar o pH. Esse efeito pode ser significativo para espécies altamente carregadas, como o citrato e o fosfato. Quando uma solução estoque de tampão fosfato 0,5 M em pH 6,6 é diluída para 0,05 M, o pH eleva-se para 6,9, que é um efeito bastante significativo.

A maioria dos tampões exibe uma dependência perceptível do pK_a em relação à temperatura. Tris possui uma dependência excepcionalmente grande, cerca de −0,031 unidades de pK_a por grau, próximo da temperatura ambiente. Uma solução de tris feita para pH 8,08 a 25°C terá um pH ≈ 8,7 a 4°C e um pH ≈ 7,7 a 37°C.

Quando o que Você Mistura Não É o que Você Consegue

Em uma solução diluída, ou em valores extremos de pH, as concentrações de HA e de A^- em solução não são iguais às suas concentrações formais. Suponha que misturemos F_{HA} moles de HA e F_{A^-} moles do sal Na^+A^-. Os balanços de carga e de massa são

$$\text{Balanço de massa:}\quad F_{HA} + F_{A^-} = [HA] + [A^-]$$

$$\text{Balanço de carga:}\quad [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

A substituição $[Na^+] = F_{A^-}$ e um pouco de álgebra conduzem às equações

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] + [OH^-] \qquad (10\text{-}20)$$

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] - [OH^-] \qquad (10\text{-}21)$$

Até aqui consideramos que $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$, e utilizamos esses valores na equação de Henderson-Hasselbalch. Um procedimento mais rigoroso é utilizar as Eqs. 10-20 e 10-21. Vemos que se F_{HA} ou F_{A^-} é pequeno, ou se $[H^+]$ ou $[OH^-]$ é grande, as aproximações $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$ não são boas. Em soluções ácidas, $[H^+] >> [OH^-]$, logo $[OH^-]$ pode ser ignorado nas Eqs. 10-20 e 10-21. Em soluções básicas, $[H^+]$ pode ser desprezado.

EXEMPLO Um Tampão Diluído Preparado a partir de um Ácido Moderadamente Forte

Qual será o pH se 0,0100 mol de HA (com pK_a = 2,00) e 0,0100 mol de A^- são dissolvidos em água para fazer 1,00 L de solução?

SOLUÇÃO Como a solução será ácida (pH ≈ pK_a = 2,00), podemos desprezar $[OH^-]$ nas Eqs. 10-20 e 10-21. Presumindo $[H^+] = x$ nas Eqs. 10-20 e 10-21, utilizamos a equação de K_a para encontrar $[H^+]$:

$$\underset{0{,}0100 - x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{0{,}0100 + x}{A^-}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(0{,}0100 + x)}{(0{,}0100 - x)} = 10^{-2{,}00} \Rightarrow x = 0{,}00414\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = 2{,}38$$

As concentrações de HA e de A^- não são as que misturamos:

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] = 0{,}00586\ M$$

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] = 0{,}0141\ M$$

Neste exemplo, HA é muito forte e as concentrações são muito baixas para HA e A^- para serem iguais às suas concentrações formais.*

* HA nessa solução está mais de 40% dissociado. O ácido é muito forte para a aproximação $[HA] \approx F_{HA}$.

A equação de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) *sempre* é verdadeira, porque constitui justamente um rearranjo da expressão de equilíbrio de K_a. Aproximações nem sempre exatas são as relações $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$.

Em resumo, um tampão consiste em uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada. O tampão é mais útil quando pH ≈ pK_a. Sobre uma razoável faixa de concentração, o pH de um tampão é quase independente da concentração. Um tampão resiste a mudanças no pH porque reage com os ácidos ou bases adicionados. Se muito ácido ou base foram adicionados, o tampão será consumido e não resistirá muito a mudanças do pH.

Termos para Compreensão

ácido forte
ácido fraco
base forte
base fraca
capacidade tamponante
constante de dissociação ácida, K_a
constante de dissociação básica, K_b
constante de hidrólise da base, K_b
eletrólito fraco
equação de Henderson-Hasselbalch
fração de associação, α (de uma base)
fração de dissociação, α (de um ácido)
par conjugado ácido-base
pK
tampão

Resumo

Ácidos ou bases fortes. Para concentrações aplicáveis ($\gtrsim 10^{-6}$ M), pH ou pOH podem ser encontrados por inspeção. Quando a concentração está próxima de 10^{-7} M, usamos o tratamento sistemático do equilíbrio para calcular o pH. Em concentrações muito baixas, o pH é 7,00, guardado pela autoprotólise do solvente.

Ácidos fracos. Para a reação $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, montamos e resolvemos a equação $K_a = x^2/(F - x)$, onde $[H^+] = [A^-] = x$, e $[HA] = F - x$. A fração de dissociação é dada por $\alpha = [A^-]/([HA] + [A^-]) = x/F$. O termo pK_a é definido como $pK_a = -\log K_a$.

Bases fracas. Para a reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$, montamos e resolvemos a equação $K_b = x^2/(F - x)$, onde $[OH^-] = [BH^+] = x$, e $[B] = F - x$. O ácido conjugado da base fraca é um ácido fraco, e a base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. Para o par conjugado ácido-base, $K_a \cdot K_b = K_w$.

Tampões. Um tampão é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada. Ele resiste a mudanças no pH porque reage com o ácido ou a base adicionados. O pH é dado pela equação de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

onde pK_a se aplica às espécies no denominador. As concentrações de HA e A^- são essencialmente as mesmas que se utilizam para preparar a solução. O pH de um tampão é quase independente da diluição, mas a capacidade tamponante aumenta com o aumento da concentração do tampão. A capacidade máxima do tampão é em $pH = pK_a$, e a faixa mais comum de um tampão é aproximadamente $pH = pK_a \pm 1$.

A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. Quanto mais fraco for o ácido, mais forte será a base. No entanto, se um membro de um par conjugado for forte, tornar-se-á seu conjugado. A relação entre K_a de um ácido e K_b de sua base conjugada em solução aquosa é $K_a \cdot K_b = K_w$. Quando um ácido forte (ou base) é adicionado a uma base fraca (ou ácido), ele reage quase completamente.

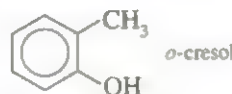
Exercícios

10-A. Utilizando os coeficientes de atividade corretamente, encontre o pH de uma solução de NaOH $1{,}0 \times 10^{-2}$ M.

10-B. Calcule o pH de: **(a)** uma solução de HBr $1{,}0 \times 10^{-8}$ M e **(b)** uma solução H_2SO_4 $1{,}0 \times 10^{-8}$ M (o H_2SO_4 se dissocia completamente em $2H^+$ mais SO_4^{2-} nesta concentração baixa).

10-C. Qual é o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,23 g de 2-nitrofenol (PM 139,110) em 0,250 L?

10-D. O pH de uma solução de *o*-cresol 0,010 M é 6,05. Encontre o pK_a para este ácido fraco.



10-E. Calcule o valor limitante da fração de dissociação (α) de um ácido fraco ($pK_a = 5{,}00$) assim que a concentração de HA se aproxima de zero. Repita o mesmo cálculo para $pK_a = 9{,}00$.

10-F. Encontre o pH de uma solução de butanoato de sódio 0,050 M (o sal de sódio do ácido butanóico, também chamado de ácido butírico).

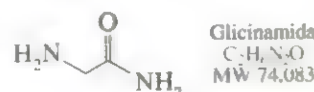
10-G. O pH de uma solução de etilamina 0,10 M é 11,80.
(a) Sem consultar o Apêndice G, encontre K_b para a etilamina.
(b) Utilizando os resultados de **(a)**, calcule o pH de uma solução de cloreto de etilamônio 0,10 M.

10-H. Qual das seguintes bases é mais adequada para se preparar um tampão de pH 9,00? (i) NH_3 (amônia, $K_b = 1{,}75 \times 10^{-5}$); (ii) $C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 3{,}99 \times 10^{-10}$); (iii) H_2NNH_2 (hidrazina, $K_b = 3{,}0 \times 10^{-6}$); (iv) C_5H_5N (piridina, $K_b = 1{,}69 \times 10^{-9}$).

10-I. Uma solução contém 63 pares conjugados ácido-base diferentes. Entre eles estão o ácido acrílico e o íon acrilato, com a razão [acrilato]/[ácido acrílico] = 0,75. Qual é o pH da solução?



10-J. **(a)** Encontre o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,00 g de cloridrato de glicinamida (Tabela 10-2) mais 1,00 g de glicinamida em 0,100 L.



(b) Quantos gramas de glicinamida devem ser adicionados a 1,00 g de cloridrato de glicinamida para se obter 100 mL de solução com pH 8,00?
(c) Qual deve ser o pH se à solução em **(a)** forem misturados 5,00 mL de HCl 0,100 M?
(d) Qual deve ser o pH se à solução em **(c)** forem misturados 10,00 mL de NaOH 0,100 M?
(e) Qual deverá ser o pH se à solução em **(a)** forem misturados 90,46 mL de NaOH 0,100 M? (Esta é a quantidade exata de NaOH requerida para neutralizar o cloridrato de glicinamida.)

10-K. Uma solução com uma força iônica de 0,10 M contendo fenilidrazina 0,0100 M tem um pH de 8,13. Utilizando os coeficientes de atividade corretamente, encontre pK_a para o íon fenilidrazínio encontrado no cloridrato de fenilidrazina. Suponha que $\gamma_{BH^+} = 0{,}80$.



Fenilidrazina
B



Cloridrato de fenilidrazina
BH^+Cl^-

Problemas

Ácidos e Bases Fortes

10-1. Por que a água não se dissocia para produzir H^+ 10^{-7} M e OH^- 10^{-7} M quando alguma quantidade de HBr é adicionada?

10-2. Calcule o pH de **(a)** uma solução $1{,}0 \times 10^{-3}$ M de HBr; **(b)** uma solução $1{,}0 \times 10^{-2}$ M de KOH.

10-3. Calcule o pH de uma solução de $HClO_4$ $5{,}0 \times 10^{-8}$ M. Que fração do total de H^+ nesta solução é derivada da dissociação da água?

10-4. **(a)** O pH medido de uma solução de HCl 0,100 M a 25°C é 1,092. A partir dessa informação, calcule o coeficiente de atividade do H^+ e compare sua resposta com a Tabela 8-1.
(b) O pH medido de uma solução de HCl 0,0100 M + KCl 0,0900 M a 25°C é 2,102. A partir dessa informação, calcule o coeficiente de atividade do H^+ nesta solução.
(c) A força iônica de ambas as soluções anteriores é a mesma. O que você pode concluir sobre a dependência dos coeficientes de atividade em relação aos íons numa solução?

Equilíbrio de Ácido Fraco

10-5. Escreva a reação química cuja constante de equilíbrio é **(a)** K_a para o ácido benzóico, $C_6H_5CO_2H$; **(b)** K_b para o íon benzoato, $C_6H_5CO_2^-$; **(c)** K_a para a anilina, $C_6H_5NH_2$; **(d)** K_a para o íon anilínio, $C_6H_5NH_3^+$.

10-6. Encontre o pH e a fração de dissociação (α) de uma solução 0,100 M do ácido fraco HA com $K_a = 1{,}00 \times 10^{-5}$.

10-7. $BH^+ClO_4^-$ é um sal formado a partir da base B ($K_b = 1{,}00 \times 10^{-4}$) e do ácido perclórico. Ele se dissocia em BH^+, um ácido fraco, e em ClO_4^-, que não é um ácido nem uma base. Encontre o pH de uma solução de $BH^+ClO_4^-$ 0,100 M.

10-8. Encontre o pH e as concentrações de $(CH_3)_3N$ e $(CH_3)_3NH^+$ numa solução de cloreto de trimetilamônio 0,060 M.

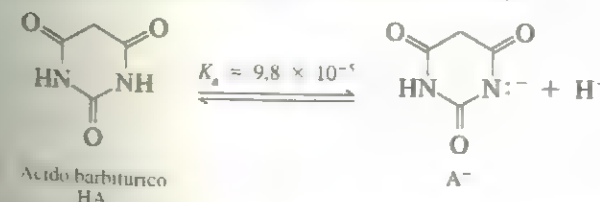
10-9. Utilize o quociente de reação, Q, para explicar por que a fração de dissociação de um ácido fraco, HA, aumenta quando a solução é diluída por um fator de 2.

10-10. *Quando um ácido fraco é fraco e quando um ácido fraco é forte?* Mostre que o ácido fraco HA estará 92% dissociado quando dissolvido em água se a concentração formal for um décimo de K_a ($F = K_a/10$). Mostre que a fração de dissociação é 27% quando $F = 10K_a$. Em que concentração formal o ácido será 99% dissociado? Compare sua resposta com a curva da esquerda na Fig. 10-2.

10-11. Uma solução de ácido benzóico 0,0450 M tem um pH de 2,78. Calcule o pK_a para este ácido.

10-12. Uma solução de HA 0,0450 M está 0,60% dissociada. Calcule o pK_a para este ácido.

10-13. O ácido barbitúrico se dissocia como se segue:



(a) Calcule o pH e a fração de dissociação de uma solução de ácido barbitúrico $10^{-2{,}00}$ M.
(b) Calcule o pH e a fração de dissociação de uma solução de ácido barbitúrico $10^{-10{,}00}$ M.

10-14. Utilizando os coeficientes de atividade, calcule a fração de dissociação de uma solução de hidroxibenzeno (fenol) 50,0 mM em LiBr 0,050 M. Considere que o tamanho do $C_6H_5O^-$ é de 600 pm.

10-15. O Cr^{3+} (e a maioria dos outros íons metálicos com carga ≥ 2) é ácido em virtude da reação de hidrólise[6]



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-3{,}80}$$

[Reações mais extensas produzem $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ e $Cr(OH)_4^-$.] Considerando somente a reação de K_{a1}, encontre o pH do $Cr(ClO_4)_3$ 0,010 M. Que fração de cromo está presente na forma de $Cr(OH)^{2+}$?

Equilíbrio de Base Fraca

10-16. Compostos covalentes geralmente possuem pressão de vapor maior que os compostos iônicos. O odor "desagradável" de peixe resulta das aminas presentes no peixe. Explique por que espremer limão (que é ácido) sobre o peixe reduz o odor desagradável (o gosto).

10.17. Encontre o pH e a fração de associação (α) de uma solução 0,100 M de uma base fraca B com $K_b = 1{,}00 \times 10^{-5}$.

10-18. Encontre o pH e as concentrações de $(CH_3)_3N$ e $(CH_3)_3NH^+$ numa solução de trimetilamina 0,060 M.

10-19. Encontre o pH de uma solução de NaCN 0,050 M.

10-20. Calcule a fração de associação (α) para as soluções de acetato de sódio $1{,}00 \times 10^{-1}$, $1{,}00 \times 10^{-2}$ e $1{,}00 \times 10^{-12}$ M. O α aumenta ou diminui com a diluição?

10-21. Para uma solução 0,10 M de uma base que apresenta pH = 9,28, encontre o K_b para essa base.

10-22. Para uma solução de uma base 0,10 M que está 2,0% hidrolisada ($\alpha = 0{,}020$), encontre K_b para essa base.

10-23. Mostre que o fator limitante da fração de associação de uma base fraca em água, quando a concentração da base se aproxima de 0, é $\alpha = 10^7K_b/(1 + 10^7K_b)$.

Tampões

10-24. Descreva as operações que você deve fazer para preparar exatamente 100 mL de um tampão acetato 0,200 M, de pH 5,00, começando com ácido acético puro e soluções contendo HCl ~3 M e NaOH ~3 M.

10-25. Por que o pH de um tampão é quase independente da concentração?

10-26. Por que a capacidade tamponante aumenta com o aumento da concentração do tampão?

10-27. Por que a capacidade tamponante aumenta quando uma solução se torna muito ácida ($pH \approx 1$) ou muito básica ($pH \approx 13$)?

10-28. Por que a capacidade tamponante é máxima quando $pH = pK_a$?

10-29. Explique o seguinte enunciado: A equação de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) é *sempre* verdadeira; o que pode não estar correto são os valores de $[A^-]$ e $[HA]$ que escolhemos para usar na equação.

10-30. Quais são os ácidos que podem ser mais adequados para um tampão de pH 3,10? (i) peróxido de hidrogênio; (ii) ácido propanóico; (iii) ácido cianoacético; (iv) ácido 4-aminobenzenossulfônico.

10-31. Um tampão foi preparado pela dissolução de 0,100 mol do ácido fraco HA ($K_a = 1{,}00 \times 10^{-5}$) mais 0,050 mol de sua base conjugada Na^+A^- em 1,00 L. Encontre o pH.

10-32. Escreva a equação de Henderson-Hasselbalch para uma solução de ácido fórmico. Calcule o quociente $[HCO_2^-]/[HCO_2H]$ em **(a)** pH = 3,000; **(b)** pH = 3,745; **(c)** pH = 4,000.

10-33. Sabendo que o pK_b para o íon nitrito (NO_2^-) é 10,85, calcule o quociente $[HNO_2]/[NO_2^-]$ numa solução de nitrito de sódio em **(a)** pH 2,00; **(b)** pH 10,00.

10-34. **(a)** Descreva os procedimentos corretos para a preparação de 0,250 L de uma solução de HEPES 0,0500 M (Tabela 10-2), de pH 7,45.
(b) Você precisaria de NaOH ou de HCl para trazer o pH para 7,45?

10-35. Quantos mililitros de HNO_3 0,246 M devem ser adicionados a 213 mL de uma solução de etilamina 0,00666 M para se alcançar um pH de 10,52?

10-36. **(a)** Escreva as reações químicas cujas constantes de equilíbrio são K_b e K_a para o imidazol e o cloridrato de imidazol, respectivamente.
(b) Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 1,00 g de imidazol com 1,00 g de cloridrato de imidazol e diluição a 100,0 mL.
(c) Calcule o pH da solução se 2,30 mL de uma solução de $HClO_4$ 1,07 M são adicionados a esta solução.
(d) Quantos mililitros de uma solução de $HClO_4$ 1,07 M devem ser adicionados a 1,00 g de imidazol para se ter um pH de 6,993?

10-37. Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 0,0800 mol de ácido cloroacético mais 0,0400 mol de cloroacetato de sódio em 1,00 L de água.
(a) Primeiro faça os cálculos admitindo que as concentrações de HA e de A^- são iguais às suas concentrações formais.
(b) Então faça o cálculo utilizando os valores reais de [HA] e de $[A^-]$ na solução.
(c) Raciocine e use, a seguir, a equação de Henderson-Hasselbalch para encontrar o pH de uma solução preparada pela dissolução de todas as espécies seguintes em um bécher contendo um volume total de 1,00 L: 0,180 mol de $ClCH_2CO_2H$, 0,020 mol de $ClCH_2CO_2Na$, 0,080 mol de HNO_3 e 0,080 mol de $Ca(OH)_2$. Admita que o $Ca(OH)_2$ se dissocia completamente.

10-38. Calcule quantos mililitros de uma solução de KOH 0,626 M devem ser adicionados a 5,00 g de HEPES (Tabela 10-2) para se ter uma solução de pH 7,40.

10-39. Use as Eqs. 10-20 e 10-21 para encontrar as concentrações de HA e de A^- numa solução preparada com a mistura de 0,00200 mol de ácido acético mais 0,00400 mol de acetato de sódio em 1,00 L de água.

10-40. Calcule o pH de uma solução preparada com a mistura de 0,0100 mol da base B ($K_b = 10^{-2{,}00}$) com 0,0200 mol de BH^+Br^- e diluição a 1,00 L. Primeiro calcule o pH admitindo que [B] = 0,0100 e $[BH^+]$ = 0,0200 M. Compare esta resposta com o pH calculado sem essa suposição.

Juntando os Pedaços

10-41. A dependência da temperatura do pK_a do ácido acético é dada na tabela seguinte. A dissociação deste ácido é endotérmica ou exotérmica **(a)** a 5°C; **(b)** a 45°C?

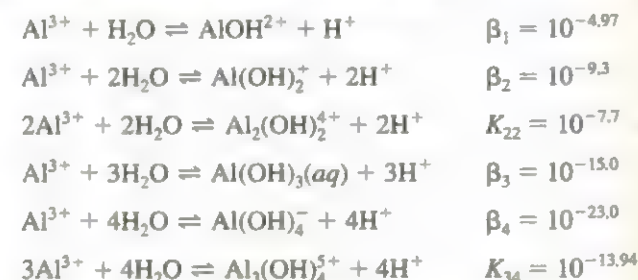
Temperatura (°C)	pK_a	Temperatura (°C)	pK_a
0	4,781	30	4,757
5	4,770	35	4,762
10	4,762	40	4,769
15	4,758	45	4,777
20	4,756	50	4,787
25	4,756		

10-42. Utilize o tratamento sistemático de equilíbrio (desprezando os coeficientes de atividade) para escrever todas as equações necessárias para encontrar o pH de um ácido fraco, HA. Associe as equações de modo que a única variável seja $[H^+]$ e rearranje sua resposta para formar $[H^+]^3 + a[H^+]^2 + b[H^+] + c = 0$.

10-43. Utilize a equação do problema anterior para encontrar o pH de uma solução $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de um ácido com pK_a = 4,00. Para encontrar o pH, suponha valores de pH e use uma planilha eletrônica para calcular o polinômio. Quando você chegar ao pH certo, o polinômio será 0.

10-44. Utilize o tratamento sistemático de equilíbrio (*com* os coeficientes de atividade) para escrever todas as equações necessárias para encontrar o pH de um ácido fraco, HA. Associe as equações de modo que a única variável seja $[H^+]$ e rearranje sua resposta para formar $[H^+]^3 + a[H^+]^2 + b[H^+] + c = 0$.

10-45. *Tratamento sistemático de equilíbrio.* A acidez do Al^{3+} é determinada por todas as seguintes reações:[6]



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+ \qquad \beta_1 = 10^{-4{,}97}$$
$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad \beta_2 = 10^{-9{,}3}$$
$$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad K_{22} = 10^{-7{,}7}$$
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(aq) + 3H^+ \qquad \beta_3 = 10^{-15{,}0}$$
$$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+ \qquad \beta_4 = 10^{-23{,}0}$$
$$3Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+ \qquad K_{34} = 10^{-13{,}94}$$

Considere uma solução de $Al(ClO_4)_3$ a uma concentração formal F. Escreva todas as equações necessárias para encontrar o pH dessa solução.

Notas e Referências

1. W. Tan, S.-Y. Shi, S. Smith, D. Birnbaum, and R. Kopelman, *Science* **1992**, *258*, 778; W. Tan, S.-Y. Shi, and R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2985. O pH dentro da célula também pode ser medido pela injeção de corantes fluorescentes diretamente dentro da célula. Veja R. Sanders, A. Draaijer, H. C. Gerritsen, P. M. Houpt, and Y. K. Levine, *Anal. Biochem.* **1995**, *227*, 302; e F. Sureau, P. Miskovsky, L. Chinsky, and P. Y. Turpin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9484.

2. As constantes de dissociação ácida não nos indicam quais os prótons que se dissociam em cada etapa. As designações para o fosfato de piridoxal provêm da espectroscopia de ressonância magnética nuclear [B. Szpoganicz and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5513].

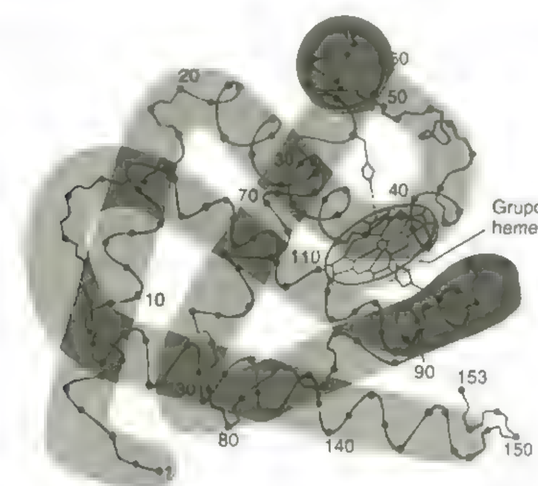
3. Um aparelho para experimentos de condutividade é descrito por R. T. da Rocha, I. G. Gutz, and C. L. do Lago, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 572; G. Berenato and D. F. Maynard, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 415; S. K. S. Zawacky, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 728; T. R. Rettich, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 168; e D. A. Katz and C. Willis, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 330.

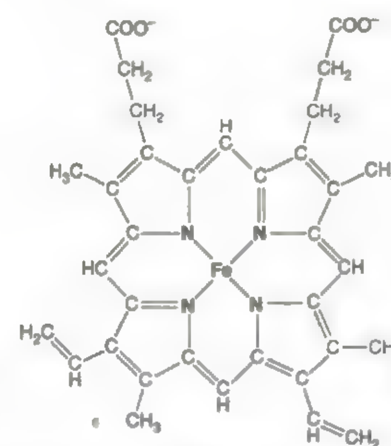
4. M. C. Bonneau, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 724. Este artigo fornece um procedimento de sala de aula para a fabricação de corantes.

5. F. B. Dutton and G. Gordon in H. N. Alyea and F. B. Dutton, Eds., *Tested Demonstrations in Chemistry*, 6th ed. (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 147; R. L. Barrett, *J. Chem. Ed.* **1955**, *32*, 78. Variações que geram muitos pares diferentes de cores são descritas por J. J. Fortman and J. A. Schreier, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 324. Um experimento cinético e discussões mais detalhadas sobre o mecanismo dessa reação são dados por M. G. Burnett, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 160; e P. Warneck, *J. Chem Ed.* **1989**, *66*, 334.

6. S. J. Hawkes, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 516.

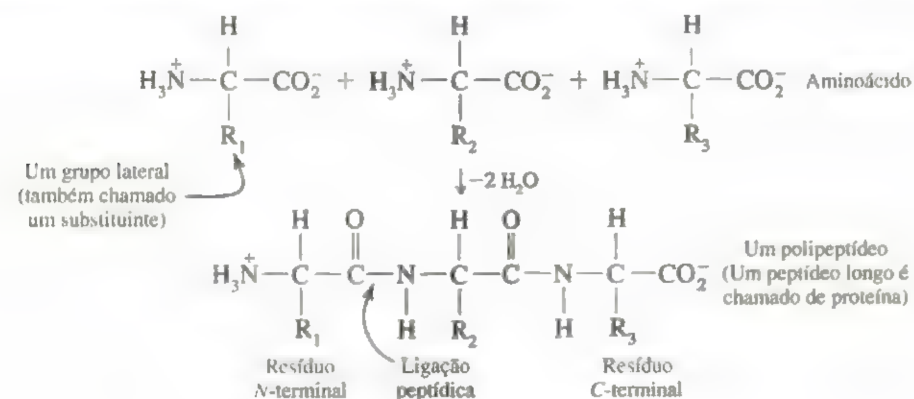
As Proteínas São Ácidos e Bases Polipróticos





Parte mais importante de polipeptídeo da mioglobina. Os substituintes estão apagados para maior clareza. O grupo heme contém um átomo de ferro que liga O_2, CO e outras moléculas pequenas. [De M. F. Perutz, "The Hemoglobin Molecule." Copyright © 1964 by Scientific American, Inc. Todos os direitos reservados.]

As *proteínas* desempenham funções biológicas tais como a de suporte estrutural, catálise de reações químicas, reação imunológica a substâncias estranhas, transporte de moléculas através de membranas e controle da transmissão genética. A estrutura tridimensional e a função de uma proteína são determinadas pela seqüência dos *aminoácidos* dos quais a proteína é gerada. O diagrama a seguir apresenta como os aminoácidos estão conectados para formarem um *polipeptídeo*. Dos 20 aminoácidos comuns, três possuem substituintes básicos e quatro possuem substituintes ácidos. A mioglobina, mostrada acima, se dobra em diversas regiões helicoidais (espiral) que controlam o acesso do oxigênio e outras moléculas pequenas ao grupo heme, cuja função é armazenar O_2 nas células musculares. Dos 153 aminoácidos existentes na mioglobina do espermatozóide, 35 possuem grupos básicos e 23 são ácidos.



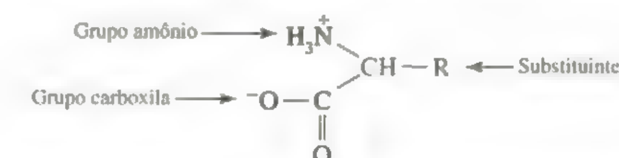
CAPÍTULO 11

Equilíbrio Ácido-Base Poliprótico

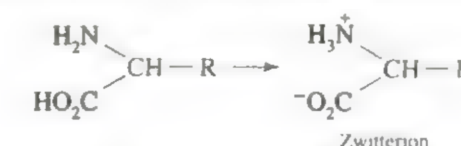
Introduziremos agora os sistemas **polipróticos** — aqueles que podem doar ou aceitar mais de um próton. Após o estudo de sistemas **dipróticos** (com dois hidrogênios ácidos), o aumento para três ou mais sítios ácidos será fácil de compreender. Logo, estando atados com a porca e o parafuso dos ácidos e bases, podemos recuar e fazer uma análise qualitativa nesse quadro panorâmico e pensar a respeito das espécies predominantes em um dado pH. Finalmente, desenvolveremos um grupo de equações dando a fração de um ácido ou base poliprótico em cada forma protonada em função do pH. Encontraremos essas equações sempre que surgir o equilíbrio envolvendo ácidos e bases.

11-1 Ácidos e Bases Dipróticos

Como mostra a página de abertura deste capítulo, **aminoácidos** são os constituintes das proteínas. A estrutura geral de um aminoácido é

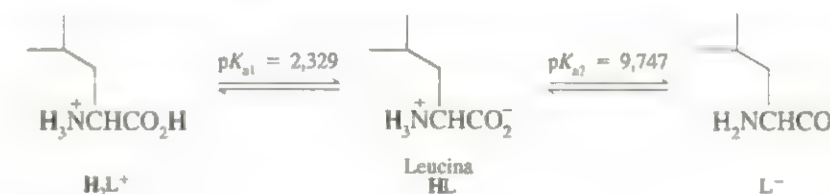


onde R é um grupo diferente para cada composto. O grupo carboxila, mostrado aqui em sua forma ionizada (básica), é um ácido mais forte que o grupo amônio. Portanto, a forma não-ionizada sofre um rearranjo espontâneo ao **zwitterion**:*



Em pH baixo, tanto o grupo amônio como o grupo carboxila estão protonados. Em pH alto, nenhum dos dois está protonado. As constantes de dissociação ácida dos aminoácidos estão listadas na Tabela 11-1,** onde cada composto está apresentado em sua forma inteiramente protonada.

Em nossa discussão, teremos como exemplo específico o aminoácido leucina, designado como HL.



* Um *zwitterion* é uma molécula com cargas positivas e negativas.

** Os valores de pK_a dos aminoácidos em células vivas podem ser um pouco diferentes dos que estão na Tabela 11-1 porque a temperatura fisiológica em geral não é 25°C e a força iônica não é 0.

Tabela 11-1 Constantes de dissociação ácida de aminoácidos

Aminoácido[a]	Substituinte[a]	Ácido carboxílico[b] pK_a	Amônio[b] pK_a	Substituinte[b] pK_a	Peso Molecular
Ácido aspártico (D)	$-CH_2CO_2\mathbf{H}$	1,990	10,002	3,900	133,10
Ácido glutâmico (E)	$-CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	2,23	9,95	4,42	147,13
Alanina (A)	$-CH_3$	2,348	9,867		89,09
Arginina (R)	$-CH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}\mathbf{H}_2)NH_2$	1,823	8,991	(12,48)	174,20
Asparagina (N)	$-CH_2C(=O)NH_2$	2,14[c]	8,72[c]		132,12
Cisteína (C)	$-CH_2S\mathbf{H}$	(1,71)	10,77	8,36	121,16
Glicina (G)	$-H$	2,350	9,778		75,07
Glutamina (Q)	$-CH_2CH_2C(=O)NH_2$	2,17[c]	9,01[c]		146,15
Fenilalanina (F)	$-CH_2-C_6H_5$	2,20	9,31		165,19
Histidina (H)	$-CH_2$–imidazol ($\overset{+}{N}\mathbf{H}$, NH)	1,7[c]	9,08[c]	6,02[c]	155,16
Isoleucina (I)	$-CH(CH_3)(CH_2CH_3)$	2,319	9,754		131,17
Leucina (L)	$-CH_2CH(CH_3)_2$	2,329	9,747		131,17
Lisina (K)	$-CH_2CH_2CH_2CH_2N\mathbf{H}_3^+$	2,04[c]	9,08[c]	10,69[c]	146,19
Metionina (M)	$-CH_2CH_2SCH_3$	2,20[c]	9,05[c]		149,21
Prolina (P)	$H_2\overset{+}{N}$ (anel) – HO_2C ← Estrutura de um aminoácido inteiro	1,952	10,640		115,13
Serina (S)	$-CH_2OH$	2,187	9,209		105,09
Tirosina (Y)	$-CH_2-C_6H_4-O\mathbf{H}$	2,17[c]	9,19	10,47	181,19
Treonina (T)	$-CH(CH_3)(OH)$	2,088	9,100		119,12
Triptofano (W)	CH_2–indol (N–H)	2,35[c]	9,33[c]		204,23
Valina (V)	$-CH(CH_3)_2$	2,286	9,718		117,15

a. Os prótons ácidos são mostrados em **negrito**. Cada aminoácido é escrito em sua forma totalmente protonada. Abreviações padrões são mostradas entre parênteses.
b. Valores de pK_a referem-se a 25°C e força iônica zero, a menos que marcado por *c*. Valores considerados incertos estão entre parênteses.
c. Para essas entradas, a força iônica é 0,1 M, e a constante refere-se a um produto das concentrações em vez das atividades.
FONTE: A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (Nova York: Plenum Press, 1974).

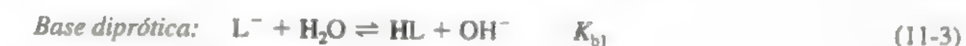
As constantes de equilíbrio* referem-se às seguintes reações:



Ácido diprótico: $H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+ \qquad K_{a1} \equiv K_1$ (11-1)



$HL \rightleftharpoons L^- + H^+ \qquad K_{a2} \equiv K_2$ (11-2)



Base diprótica: $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1}$ (11-3)



$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ OH^- \qquad K_{b2}$ (11-4)

Recordemos que as relações entre as constantes de equilíbrio ácida e básica são

Relações entre K_a e K_b:

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \qquad (11\text{-}5)$$

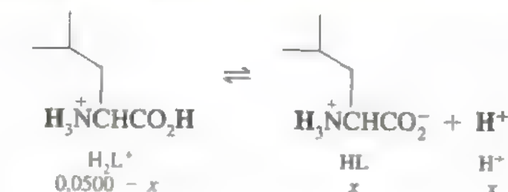
$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \qquad (11\text{-}6)$$

Agora calcularemos o pH e a composição das soluções individuais de H_2L^+ 0,0500 M, HL 0,0500 M e de L^- 0,0500 M. Nossos métodos são gerais. Eles não dependem do tipo de carga dos ácidos e das bases. Isto é, *podemos utilizar o mesmo procedimento para encontrar o pH do ácido diprótico* H_2A, onde A é qualquer coisa, ou H_2L^+, onde HL é a leucina.

A Forma Ácida, H_2L^+

O cloridrato de leucina contém a espécie protonada, H_2L^+, que pode se dissociar duas vezes (Reações 11-1 e 11-2). Como $K_1 = 4{,}69 \times 10^{-3}$, H_2L^+ é um ácido fraco. HL também é um ácido fraco, porque $K_2 = 1{,}79 \times 10^{-10}$. Parece que o H_2L^+ se dissociará parcialmente, e o HL resultante praticamente não se dissociará. Por esta razão, faremos a aproximação (extraordinária) de que uma solução de H_2L^+ comporta-se como um ácido monoprótico, com $K_a = K_1$.

Com essa aproximação, o cálculo do pH de uma solução de H_2L^+ 0,0500 M se torna um problema trivial.



$$K_a = K_1 = 4{,}69 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ M$$

$$[HL] = x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ M$$

$$[H^+] = x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ M \Rightarrow pH = 1{,}88$$

$$[H_2L^+] = F - x = 3{,}69 \times 10^{-2}\ M$$

Qual é a concentração de L^- nesta solução? Já presumimos que é muito pequena, porém não pode ser zero. Podemos calcular $[L^-]$ a partir da equação de K_{a2}, com as concentrações de HL e H^+ que acabamos de calcular:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \Rightarrow [L^-] = \frac{K_{a2}[HL]}{[H^+]} \qquad (11\text{-}7)$$

$$[L^-] = \frac{(1{,}79 \times 10^{-10})(1{,}31 \times 10^{-2})}{(1{,}31 \times 10^{-2})} = 1{,}79 \times 10^{-10}\ M \quad (= K_{a2})$$

A aproximação $[H^+] \approx [HL]$ reduz a Eq. 11-7 a $[L^-] = K_{a2} = 1{,}79 \times 10^{-10}$ M.

Nossa aproximação é confirmada por este último resultado. A concentração de L^- é cerca de oito ordens de grandeza menor do que a de HL. A dissociação de HL é realmente desprezível em relação à dissociação de H_2L^+. Para a maioria dos ácidos dipróticos, K_1 é suficientemente maior do que K_2 para esta aproximação ser válida. Mesmo que

*Usualmente omitimos o subscrito "a" em K_{a1} e K_{a2}. Sempre escrevemos o subscrito "*b*" em K_{b1} e K_{b2}.

K_2 fosse 10 vezes menor do que K_1, a $[H^+]$ calculada, ignorando-se a segunda ionização, deveria ter um erro de somente 4%. O erro no pH deveria ser de somente 0,01 unidade de pH. Em resumo, *uma solução de um ácido diprótico comporta-se como uma solução de um ácido monoprótico, com* $K_a = K_{a1}$.

A Forma Básica, L^-

As espécies totalmente básicas, L^-, encontradas em um sal como o leucinato de sódio, podem ser preparadas tratando-se a leucina zwitteriônica (HL) com uma quantidade eqüimolar de NaOH. A dissolução do leucinato de sódio em água libera L^- para a solução, uma espécie totalmente básica. Os valores de K_b para este ânion dibásico são

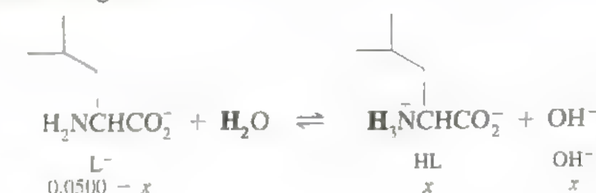


$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1} = K_w/K_{a2} = 5{,}59 \times 10^{-5}$$

$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_{b2} = K_w/K_{a1} = 2{,}13 \times 10^{-12}$$

K_{b1} nos revela que L^- não se *hidrolisa* (reage com a água) muito para formar HL. (**Hidrólise** é a reação de qualquer espécie com a água. Especificamente, a reação $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^-$ é chamada de hidrólise.) Além disso, K_{b2} nos mostra que o HL resultante é uma base tão fraca que dificilmente uma reação para formar H_2L^+ irá ocorrer.

Trataremos, portanto, L^- como uma espécie monobásica, com $K_b = K_{b1}$. Os resultados desta aproximação (fantástica) podem ser resumidos como a seguir:



$$K_b = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 5{,}59 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = 5{,}59 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$

$$[HL] = x = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H^+] = K_w/x = 6{,}08 \times 10^{-12}\ M \Rightarrow pH = 11{,}22$$

$$[L^-] = F - x = 4{,}84 \times 10^{-2}\ M$$

A concentração de H_2L^+ pode ser encontrada a partir do equilíbrio K_{b2} (ou K_{a1}).

$$K_{b2} = \frac{[H_2L^+][OH^-]}{[HL]} = \frac{[H_2L^+]x}{x} = [H_2L^+]$$

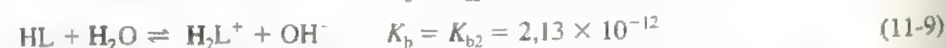
Encontramos que $[H_2L^+] = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12}$ M, e a aproximação de que $[H_2L^+]$ é insignificante em relação à [HL] é justificada. Em resumo, se existir uma separação razoável entre K_{a1} e K_{a2} (e, portanto, entre K_{b1} e K_{b2}), *a forma totalmente básica de um ácido diprótico pode ser tratada como uma forma monobásica, com* $K_b = K_{b1}$.

A Forma Intermediária, HL

Uma solução preparada a partir da leucina, HL, é mais complicada do que uma preparada a partir de H_2L^+ ou de L^-, porque HL é um ácido e uma base.



$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^- \qquad K_a = K_{a2} = 1{,}79 \times 10^{-10} \qquad (11\text{-}8)$$



$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_b = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12} \qquad (11\text{-}9)$$

Uma molécula que pode doar e receber um próton é chamada de **anfiprótica**. A reação de dissociação do ácido (11-8) possui uma constante de equilíbrio maior do que a reação de hidrólise da base (11-9); esperamos, então, que uma solução de leucina seja ácida.

Contudo, não podemos simplesmente ignorar a Reação 11-9, mesmo se K_a e K_b diferirem de muitas ordens de grandeza. Ambas as reações se processam quase que na mesma amplitude, porque o H^+ produzido na Reação 11-8 reage com o OH^- da Reação 11-9, deslocando desse modo a Reação 11-9 para a direita.

Para tratar esse caso corretamente, recorremos ao tratamento sistemático do equilíbrio. O procedimento é aplicado para a leucina, cuja forma intermediária (HL) não possui carga residual. Entretanto, os resultados se aplicam à forma intermediária de *qualquer* ácido diprótico, independentemente desta carga.

Nosso problema trata com uma solução de leucina 0,0500 M, na qual as Reações 11-8 e 11-9 podem ocorrer. O balanço de carga é

$$[H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-]$$

que pode ser rearranjado para

$$[H_2L^+] - [L^-] + [H^+] - [OH^-] = 0$$

Usando o equilíbrio de dissociação do ácido, trocaremos $[H_2L^+]$ com $[HL][H^+]/K_1$ e $[L^-]$ com $[HL]K_2/[H^+]$. Ademais, podemos escrever sempre $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Colocando essas expressões dentro do balanço de carga, temos

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} - \frac{[HL]K_2}{[H^+]} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

que pode ser resolvido para $[H^+]$. Multiplicaremos, primeiro, todos os termos por $[H^+]$:

$$\frac{[HL][H^+]^2}{K_1} - [HL]K_2 + [H^+]^2 - K_w = 0$$

Decomporemos, então, $[H^+]^2$ e rearranjaremos:

$$[H^+]^2\left(\frac{[HL]}{K_1} + 1\right) = K_2[HL] + K_w$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_2[HL] + K_w}{\frac{[HL]}{K_1} + 1}$$

Multiplicando o numerador e o denominador por K_1 e fazendo a raiz quadrada em ambos os lados, temos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HL] + K_1K_w}{K_1 + [HL]}} \qquad (11\text{-}10)$$

Até este ponto, não fizemos nenhuma aproximação, exceto desprezar os coeficientes de atividade. Resolvemos para $[H^+]$ em termos das constantes conhecidas mais a concentração desconhecida, [HL]. Para onde avançaremos daqui?

No momento em que nos sentimos desesperados, um químico galopa das montanhas em seu cavalo branco para fornecer a revelação que falta: "A espécie principal será HL, porque constitui um ácido fraco e uma base fraca. Nem a Reação 11-8 nem a Reação 11-9 irão muito longe. Para a concentração de HL na Eq. 11-10, você pode simplesmente substituir o valor 0,0500 M."

Seguindo a recomendação do químico, escrevemos a Eq. 11-10 na sua forma mais utilitária.

Forma intermediária do ácido diprótico:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (11\text{-}11)$$

onde F é a concentração formal de HL (= 0,0500 M neste caso).

Finalmente, podemos calcular o pH da solução de leucina 0,0500 M:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(4{,}69 \times 10^{-3})(1{,}79 \times 10^{-10})(0{,}0500) + (4{,}69 \times 10^{-3})(1{,}0 \times 10^{-14})}{4{,}69 \times 10^{-3} + 0{,}0500}}$$

$$= 8{,}76 \times 10^{-7}\ M \Rightarrow pH = 6{,}06$$

As concentrações de H_2L^+ e de L^- podem ser encontradas a partir do equilíbrio de K_1 e de K_2 utilizando $[H^+] = 8{,}76 \times 10^{-7}$ M e [HL] = 0,0500 M.

$$[H_2L^+] = \frac{[H^+][HL]}{K_1} = \frac{(8{,}76 \times 10^{-7})(0{,}0500)}{4{,}69 \times 10^{-3}} = 9{,}34 \times 10^{-6}\ M$$

$$[L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} = \frac{(1{,}79 \times 10^{-10})(0{,}0500)}{8{,}76 \times 10^{-7}} = 1{,}02 \times 10^{-5}\ M$$

A aproximação [HL] ≈ 0,0500 M foi boa? Certamente que sim, porque $[H_2L^+]$ (= $9{,}34 \times 10^{-6}$ M) e $[L^-]$ (= $1{,}02 \times 10^{-5}$ M) são pequenos em comparação com [HL] (≈ 0,0500 M). Quase toda a leucina permanece sob a forma de HL. Note também que $[H_2L^+]$ é quase igual a $[L^-]$; esse resultado confirma que as Reações 11-8 e 11-9 avan-

çam igualmente, embora K_a seja 84 vezes maior do que K_b para a leucina. Se $[H_2L^+] = [L^-]$ não for muito menor do que [HL] e se você deseja aperfeiçoar os seus valores de $[H_2L^+]$ e $[L^-]$, tente o método apresentado no Boxe 11-1.

Um resumo dos resultados para a leucina é dado a seguir. Observe as concentrações relativas de H_2L^+, HL e L^- em cada solução e observe o pH de cada solução.

Solução	pH	$[H^+]$ (M)	$[H_2L^+]$ (M)	[HL] (M)	$[L^-]$(M)
0,0500 M H_2A	1,88	$1{,}31 \times 10^{-2}$	$3{,}69 \times 10^{-2}$	$1{,}31 \times 10^{-2}$	$1{,}79 \times 10^{-10}$
0,0500 M HA^-	6,06	$8{,}76 \times 10^{-7}$	$9{,}34 \times 10^{-6}$	$5{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}02 \times 10^{-5}$
0,0500 M HA^{2-}	11,22	$6{,}08 \times 10^{-12}$	$2{,}13 \times 10^{-12}$	$1{,}64 \times 10^{-3}$	$4{,}84 \times 10^{-2}$

Simplificando o Cálculo para a Forma Intermediária

Geralmente a Eq. 11-11 é uma aproximação muita boa. Ela se aplica à forma intermediária de qualquer ácido diprótico, independentemente de sua carga.

Uma forma ainda mais simples da Eq. 11-11 é resultante de duas condições geralmente existentes. Primeiro, se $K_2F >> K_w$, o segundo termo no numerador da Eq. 11-11 pode ser descartado.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + \cancel{K_1K_w}}{K_1 + F}}$$

Então, se $K_1 << F$, o primeiro termo no denominador também pode ser desprezado.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F}{\cancel{K_1} + F}}$$

Cancelando F no numerador e no denominador, temos

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1K_2}$$

ou

$$\log[H^+] \approx \frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

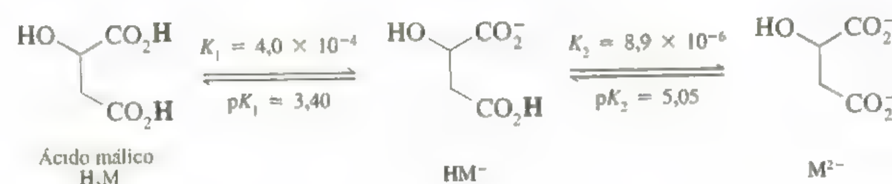
$$-\log[H^+] \approx -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

$$\textit{Forma intermediária do ácido diprótico:} \quad pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \qquad (11\text{-}12)$$

A Eq. 11-12 é boa para você guardar na cabeça. Ela apresenta um valor de pH de 6,04 para a leucina, comparado com o valor de pH de 6,06 encontrado pela Eq. 11-11. A Eq. 11-12 diz que o pH *da forma intermediária de um ácido diprótico está perto da metade entre o pK_1 e o pK_2, independentemente da concentração formal.*

Boxe 11-1 Aproximações Sucessivas

O método de *aproximações sucessivas* constitui uma alternativa eficaz para lidar com equações difíceis que não têm soluções simples. Por exemplo, a Eq. 11-11 não é uma boa aproximação quando a concentração da espécie intermediária (anfiprótica) de um ácido diprótico não é muito próxima a F, a concentração formal da solução. Essa situação surge quando K_1 e K_2 são quase iguais e F é pequeno. Considere uma solução de HM^- $1{,}00 \times 10^{-3}$ M, onde HM^- é a forma intermediária do ácido málico.



Como uma primeira aproximação, supusemos que $[HM^-] \approx 1{,}00 \times 10^{-3}$ M. Colocando esse valor dentro da Eq. 11-11, calculamos as primeiras aproximações para $[H^+]$, $[H_2M]$ e $[M^{2-}]$.

$$[H^+]_1 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}00100) + K_1K_w}{K_1 + (0{,}00100)}} = 5{,}04 \times 10^{-5}\ M$$

$$\Rightarrow [H_2M]_1 = 1{,}26 \times 10^{-4}\ M$$
$$[M^{2-}]_1 = 1{,}77 \times 10^{-4}\ M$$

Claramente, $[H_2M]$ e $[M^{2-}]$ não são desprezíveis em relação a $F = 1{,}00 \times 10^{-3}$ M, logo precisamos rever nossa estimativa de $[HM^-]$. O balanço de massa nos dá uma segunda aproximação:

$$[HM^-]_2 = F - [H_2M]_1 - [M^{2-}]_1 =$$
$$0{,}00100 - 0{,}000126 - 0{,}000177 = 0{,}000697\ M$$

Utilizando o valor $[HM^-]_2 = 0{,}000697$ na Eq. 11-10, temos

$$[H^+]_2 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}000697) + K_1K_w}{K_1 + (0{,}000697)}} = 4{,}76 \times 10^{-5}\ M$$

$$\Rightarrow [H_2M]_2 = 8{,}29 \times 10^{-5}\ M$$
$$[M^{2-}]_2 = 1{,}30 \times 10^{-4}\ M$$

Os valores de $[H_2M]_2$ e de $[M^{2-}]_2$ podem ser utilizados para calcular uma terceira aproximação para $[HM^-]$:

$$[HM^-]_3 = F - [H_2M]_2 - [M^{2-}]_2 = 0{,}000787\ M$$

Colocando $[HM^-]_3$ dentro da Eq. 11-10, temos

$$[H^+]_3 = 4{,}86 \times 10^{-5}$$

e o procedimento pode ser repetido mais uma vez para termos

$$[H^+]_4 = 4{,}83 \times 10^{-5}$$

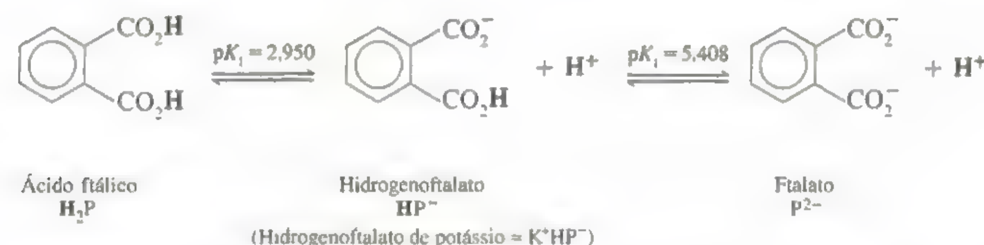
Estamos voltando ao ponto de partida em nossa estimativa de $[H^+]$ na qual a incerteza já é menor do que 1%. Isso é mais exato já que é justificado pela exatidão das constantes de equilíbrio. A quarta aproximação resulta em pH = 4,32, comparado com pH = 4,30 da primeira aproximação e pH = 4,23 da fórmula $pH \approx 1/2(pK_1 + pK_2)$. Considerando a incerteza nas medidas de pH, todo esse cálculo e esforço praticamente não valeram a pena. No entanto, a concentração de $[HM^-]_5$ é 0,000768 M, que é 23% menor do que a estimativa original de 0,00100 M.

Aproximações sucessivas podem ser feitas manualmente, mas o processo é realizado com mais facilidade e segurança com uma planilha eletrônica. A coluna B utiliza as mesmas fórmulas que a coluna C, exceto que $[HM^-]$ na coluna B está comparado à concentração formal, F, na célula $A$6. Uma vez que a coluna C foi construída, ela pode ser copiada para dentro das outras colunas para incrementar cada aproximação.

	A	B	C	D	E
1	Aproximações sucessivas para a forma intermediária de um ácido diprótico				
2					
3	K1 =	1ª aprox.	2ª aprox.	3ª aprox.	4ª aprox.
4	4,00E-04	[HM-]	[HM-]	[HM-]	[HM-]
5	K2 =	1,000E-03	6,974E-04	7,866E-04	7,604E-04
6	8,90E-06	[H+]	[H+]	[H+]	[H+]
7	F =	5,043E-05	4,757E-05	4,858E-05	4,830E-05
8	1,00E-03	[H2M]	[H2M]	[H2M]	[H2M]
9	Kw =	1,261E-04	8,293E-05	9,553E-05	9,181E-05
10	1,00E-14	[M2-]	[M2-]	[M2-]	[M2-]
11		1,765E-04	1,305E-04	1,441E-04	1,401E-04
12		pH	pH	pH	pH
13		4,297	4,323	4,314	4,316
14					
15	B5 = $A$8				
16	B7 = SQRT(($A$4*$A$6*B5+$A$4*$A$10)/($A$4+B5))				
17	B9 = B7*B5/$A$4				
18	B11 = $A$6*B5/B7				
19	B13 = -LOG10(B7)				
20	C5 = $A$8-B9-B11				
21	C7 = SQRT(($A$4*$A$6*C5+$A$4*$A$10)/($A$4+C5))				

EXEMPLO pH da Forma Intermediária de um Ácido Diprótico

O hidrogenoftalato de potássio, KHP, é um sal da forma intermediária do ácido ftálico. Calcule o pH das soluções 0,10 M e 0,010 M de KHP.



Ácido ftálico H_2P — Hidrogenoftalato HP^- (Hidrogenoftalato de potássio = K^+HP^-) — Ftalato P^{2-}

SOLUÇÃO Usando a Eq. 11-12, o pH do hidrogenoftalato de potássio está estimado em $1/2(pK_1 + pK_2) = 4,18$, independentemente da concentração. Com a Eq. 11-11, calculamos pH = 4,18 para a solução de K^+HP^- 0,10 M e pH = 4,20 para a solução de K^+HP^- 0,010 M.

Advertência: Quando você se deparar com a forma intermediária de um ácido diprótico, utilize a Eq. 11-11 para calcular o pH. A resposta deve estar próxima a $1/2(pK_1 + pK_2)$.

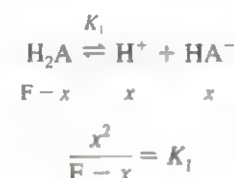
Resumo dos Cálculos de Ácido Diprótico

A forma de se calcular o pH e a composição das soluções preparadas a partir de formas diferentes de um ácido diprótico (H_2A, HA^-, ou A^{2-}) está descrita a seguir.

SOLUÇÃO DE H_2A

1. Presuma H_2A como um ácido monoprótico com $K_a = K_1$, para encontrar $[H^+]$, $[HA^-]$ e $[H_2A]$.

$$\underset{F-x}{H_2A} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HA^-}$$



$$\frac{x^2}{F-x} = K_1$$

2. Utilize a constante de equilíbrio K_2 para resolver o problema em relação a $[A^{2-}]$.

$$[A^{2-}] = \frac{K_2[\cancel{HA^-}]}{[\cancel{H^+}]} = K_2$$

SOLUÇÃO DE HA^-

1. Utilize a aproximação $[HA^-] \approx F$ e encontre o pH com a Eq. 11-11.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

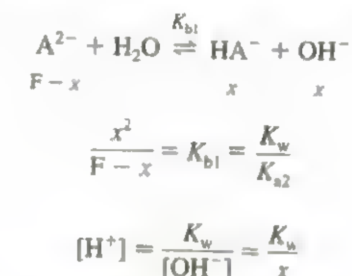
O pH deve ser próximo a $1/2(pK_1 + pK_2)$.

2. Utilizando $[H^+]$ da Etapa 1 e $[HA^-] \approx F$, resolva para $[H_2A]$ e $[A^{2-}]$, utilizando as constantes de equilíbrio K_1 e K_2.

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_1} \qquad [A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]}$$

SOLUÇÃO DE A^{2-}

1. Trate A^{2-} como uma monobase, com $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a2}$ para encontrar $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ e $[H^+]$.



$$\underset{F-x}{A^{2-}} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{x}$$

2. Utilize a constante de equilíbrio K_1 para resolver o problema para $[H_2A]$.

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{\cancel{[HA^-]}(K_w/\cancel{[OH^-]})}{K_{a1}} = K_{b2}$$

11-2 Tampões Dipróticos

Um tampão feito a partir de um ácido diprótico (ou poliprótico) é tratado da mesma forma que um tampão preparado a partir de um ácido monoprótico. Para o ácido H_2A, podemos escrever *duas* equações de Henderson-Hasselbalch,* ambas *sempre* verdadeiras. Se já conhecermos $[H_2A]$ e $[HA^-]$, devemos utilizar a equação de pK_1. Se conhecemos $[HA^-]$ e $[A^{2-}]$, devemos utilizar a equação de pK_2.

$$pH = pK_1 + \log\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \qquad pH = pK_2 + \log\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

EXEMPLO Um Sistema Tampão Diprótico

Encontre o pH para uma solução preparada pela dissolução de 1,00 g de hidrogenoftalato de potássio e 1,20 g de ftalato dissódico em 50,0 mL de água.

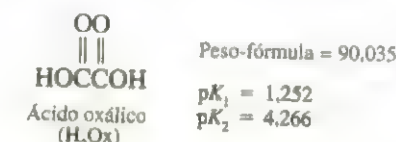
SOLUÇÃO O hidrogenoftalato e o ftalato estão mostrados no exemplo anterior. Os pesos-fórmula são KHP = $C_8H_5O_4K$ = 204,223 e $Na_2P = C_8H_4O_4Na_2$ = 210,097. Conhecemos $[HP^-]$ e $[P^{2-}]$, então usamos o pK_2 na equação de Henderson-Hasselbalch para encontrar o pH:

$$pH = pK_2 + \log\frac{[P^{2-}]}{[HP^-]} = 5,408 + \log\frac{(1,20\ g)/(210,097\ g/mol)}{(1,00\ g)/(204,223\ g/mol)} = 5,47$$

K_2 é a constante de dissociação ácida de HP^-, a qual aparece no denominador da equação de Henderson-Hasselbach. Note que o volume da solução não foi utilizado na resposta da questão.

EXEMPLO Preparando um Tampão em um Sistema Diprótico

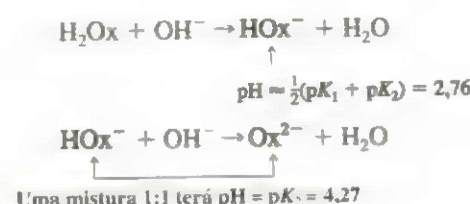
Quantos mililitros de uma solução 0,800 M de KOH devem ser adicionados a 3,38 g de ácido oxálico para se ter um pH de 4,40 quando diluído a 500 mL?



SOLUÇÃO O pH desejado é acima do pK_2. Sabemos que uma razão molar 1:1 de $HOx^-:Ox^{2-}$ deve ter $pH = pK_2 = 4,266$. Se o pH é 4,40, deve-se ter presente mais Ox^{2-} do que HOx^-. Devemos adicionar base suficiente para

*Todas as equações de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) são sempre verdadeiras para uma solução em equilíbrio.

converter todo o H_2Ox em HOx^-, mais base adicional suficiente para converter a quantidade certa de HOx^- em Ox^{2-}.



Em 3,38 g de H_2Ox, existem $0{,}0375_4$ mol. O volume da solução de KOH 0,800 M necessário para reagir com tal quantidade de H_2Ox para HOx^- é $(0{,}0375_4 \text{ mol})/(0{,}800 \text{ M}) = 46{,}9_2$ mL.

Para obter um pH de 4,40 é necessário

	HOx^-	+ OH^-	→ Ox^{2-}
Número de moles inicial:	$0{,}0375_4$	x	—
Número de moles final:	$0{,}0375_4 - x$	—	x

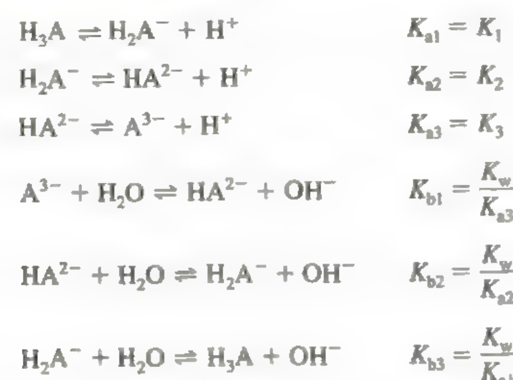
$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log\frac{[Ox^{2-}]}{[HOx^-]}$$

$$4{,}40 = 4{,}266 + \log\frac{x}{0{,}0375_4 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}0216_4 \text{ mol}$$

O volume de KOH necessário para transferir $0{,}0216_4$ mol é $(0{,}0216_4 \text{ mol})/(0{,}800 \text{ M}) = 27{,}0_5$ mL. O volume total de KOH necessário para trazer o pH acima de 4,40 é $46{,}9_2 + 27{,}0_5 = 73{,}9_7$ mL.

11-3 Ácidos e Bases Polipróticos

O tratamento de ácidos e bases dipróticos pode ser estendido aos sistemas polipróticos. Como revisão, vamos escrever o equilíbrio pertinente a um sistema triprótico.*



$$H_3A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+ \qquad K_{a1} = K_1$$

$$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = K_2$$

$$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = K_3$$

$$A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}}$$

$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3A + OH^- \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Procedemos com sistemas tripróticos como se segue:

1. H_3A é tratado como um ácido monoprótico fraco, com $K_a = K_1$.
2. H_2A^- é tratado como a forma intermediária de um ácido diprótico.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (11\text{-}13)$$

3. HA^{2-} também é tratado como a forma intermediária de um ácido diprótico. No entanto, HA^{2-} está "cercado" por H_2A^- e A^{3-}, logo as constantes de equilíbrio a serem utilizadas são K_2 e K_3, em vez de K_1 e K_2.

*Equilíbrio ácido-base para um sistema triprótico: $K_{bi} = \dfrac{K_w}{K_{a(3-i)}}$

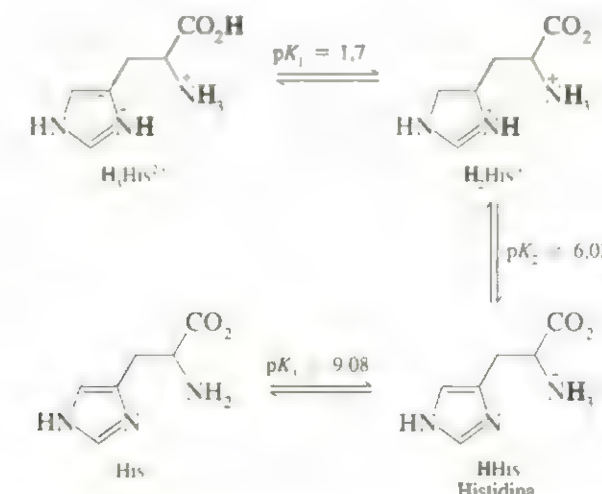
$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_2K_3F + K_2K_w}{K_2 + F}} \qquad (11\text{-}14)$$

4. A^{3-} é tratado como uma monobase, com $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a3}$.

Os valores de K nas Eqs. 11-13 e 11-14 são valores de K_a para o ácido triprótico.

EXEMPLO Um Sistema Triprótico

Encontre o pH de uma solução de H_3His^{2+} 0,10 M, H_2His^+ 0,10 M, HHis 0,10 M e His^- 0,10 M, onde His significa o aminoácido histidina.



SOLUÇÃO *Solução de H_3His^{2+} 0,10 M*: Tratando H_3His^{2+} como um ácido monoprótico, escrevemos

$$\underset{F-x}{H_3His^{2+}} \rightleftharpoons \underset{x}{H_2His^+} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_1 = 2 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad x = 3{,}_{58} \times 10^{-2}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 1{,}45$$

Solução de H_2His^+ 0,10 M: Utilizando a Eq. 11-13, encontramos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-2})(9{,}5 \times 10^{-7})(0{,}10) + (2 \times 10^{-2})(1{,}0 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-2} + 0{,}10}}$$

$$= 1{,}2_6 \times 10^{-4}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3{,}90$$

o qual é próximo de $1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 3{,}86$.

Solução de HHis 0,10 M: Utilizando a Eq. 11-14, escrevemos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(9{,}5 \times 10^{-7})(8{,}3 \times 10^{-10})(0{,}10) + (9{,}5 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-14})}{9{,}5 \times 10^{-7} + 0{,}10}}$$

$$= 2{,}8_1 \times 10^{-8}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7{,}55$$

o qual é o mesmo que $1/2(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = 7{,}55$.

Solução de His^- 0,10 M: Tratando His^- como uma monobase, podemos escrever

$$\underset{F-x}{His^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HHis} + \underset{x}{OH^-}$$

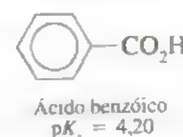
$$\frac{x^2}{F-x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 1{,}2 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}0_9 \times 10^{-3}\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 11{,}04$$

Reduzimos os problemas ácido-base a apenas três tipos. Quando você encontra um ácido ou uma base, decida se está tratando com uma forma *ácida*, *básica* ou *intermediária*. Faça então os cálculos aritméticos apropriados para resolver o problema.

11-4 Qual É a Espécie Principal?

Freqüentemente nos vemos frente a um problema de identificação de qual espécie de ácido, base ou intermediário é predominante em dadas condições. Um exemplo de quando você precisa conhecer a espécie principal é quando você projeta uma separação cromatográfica ou eletroforética (Cap. 26). Você deverá usar estratégias diferentes para separações de cátions, ânions e compostos neutros. Um exemplo simples é: "Qual é a forma principal do ácido benzóico em pH 8?"

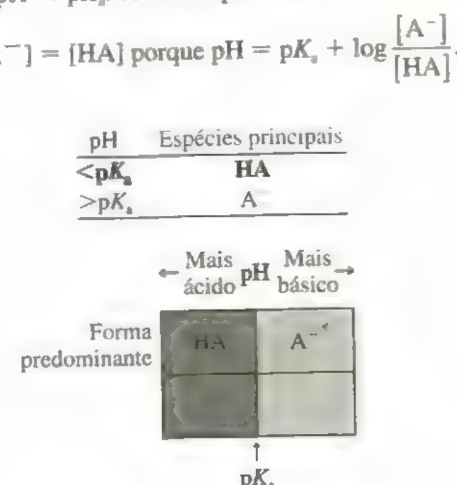


Ácido benzóico
$pK_a = 4,20$

O pK_a para o ácido benzóico é 4,20. Isto significa que, em pH 4,20, existe uma mistura 1:1 de ácido benzóico (HA) e íon benzoato (A^-). Em pH = $pK_a + 1$ (= 5,20), o quociente $[A^-]/[HA]$ é 10:1. Em pH = $pK_a + 2$ (= 6,20), o quociente $[A^-]/[HA]$ é 100:1. Com o aumento do pH, o quociente $[A^-]/[HA]$ aumenta ainda mais.

Para um sistema monoprótico, a espécie básica, A^-, é a forma predominante quando pH > pK_a. A espécie ácida, HA, é a forma predominante quando pH < pK_a. A forma predominante do ácido benzóico em pH 8 é o ânion benzoato, $C_6H_5CO_2^-$. Em pH = pK_a, $[A^-] = [HA]$ porque pH = $pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$.

pH	Espécies principais
$<pK_a$	HA
$>pK_a$	A^-



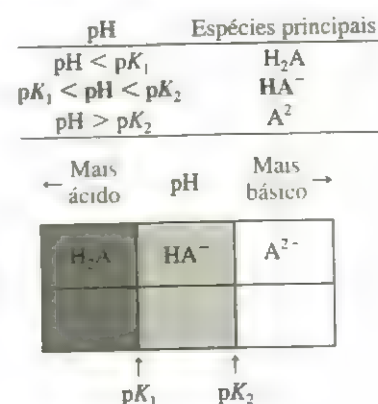
EXEMPLO Espécies Principais — Quais e Quantas São?

Qual é a forma predominante de amônia em uma solução em pH 7,0? Aproximadamente quanto de amônia está nesta forma?

SOLUÇÃO No Apêndice G, encontramos $pK_a = 9,24$ para o íon amônio (NH_4^+, o ácido conjugado da amônia, NH_3). Em pH = 9,24, $[NH_4^+] = [NH_3]$. Abaixo de pH 9,24, NH_4^+ será a forma predominante. Como o pH = 7,0 é cerca de 2 unidades de pH abaixo do pK_a, o quociente $[NH_4^+]/[NH_3]$ será cerca de 100:1. Mais de 99% estão na forma de NH_4^+.

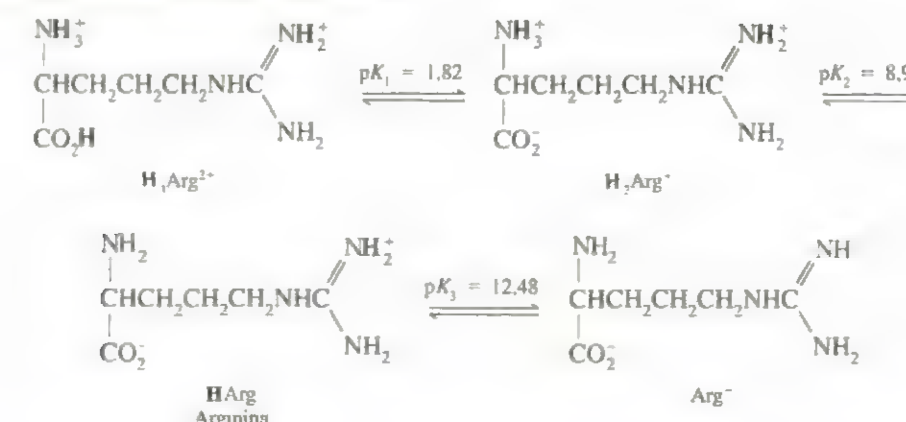
Para sistemas polipróticos, o raciocínio é o mesmo, mas existem muitos valores de pK_a. Considere o ácido oxálico, H_2Ox, com $pK_1 = 1,25$ e $pK_2 = 4,27$. Em pH = pK_1, $[H_2Ox] = [HOx^-]$. Em pH = pK_2, $[HOx^-] = [Ox^{2-}]$. O gráfico a seguir apresenta as espécies principais em cada região de pH.

pH	Espécies principais
pH < pK_1	H_2A
pK_1 < pH < pK_2	HA^-
pH > pK_2	A^{2-}



EXEMPLO Espécies Principais em um Sistema Poliprótico

O aminoácido arginina tem as seguintes formas:



Note que o grupo α-amônio (aquele que é próximo ao grupo carboxila da esquerda) é mais ácido que o substituinte (à direita). Essa informação é proveniente do Apêndice G. Qual é a forma principal da arginina em pH 10,0? Aproximadamente qual a fração presente nessa forma? Qual a segunda forma mais abundante nesse pH?

SOLUÇÃO Sabemos que em pH = pK_2 = 8,99, $[H_2Arg^+] = [HArg]$. Em pH = pK_3 = 12,48, $[HArg] = [Arg^-]$. Em pH = 10,0, a espécie principal é HArg. Como o pH 10,0 é cerca de uma unidade de pH maior do que pK_2, podemos concluir que $[HArg]/[H_2Arg^+] \approx 10:1$. Cerca de 90% de arginina estão na forma de HArg. A segunda espécie mais abundante é H_2Arg^+, que constitui cerca de 10% da arginina.

EXEMPLO Mais sobre Sistemas Polipróticos

Na faixa de pH de 1,82 a 8,99, H_2Arg^+ é a forma principal da arginina. Qual é a segunda espécie mais proeminente em pH 6,0? E em pH 5,0?

SOLUÇÃO Sabemos que o pH de uma espécie intermediária pura (anfiprótica), H_2Arg^+, é

$$\text{pH de } H_2Arg^+ \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 5,40$$

Acima de pH 5,40 (e abaixo de pH = pK_2), esperamos que HArg, a base conjugada de H_2Arg^+, seja a segunda espécie mais importante. Abaixo de pH 5,40 (e acima de pH = pK_1), antecipamos que H_3Arg^{2+} constitua a segunda espécie mais importante.

A Fig. 11-1 resume a forma como imaginamos um sistema triprótico. Determinamos as espécies principais comparando o pH da solução com os valores de pK_a.

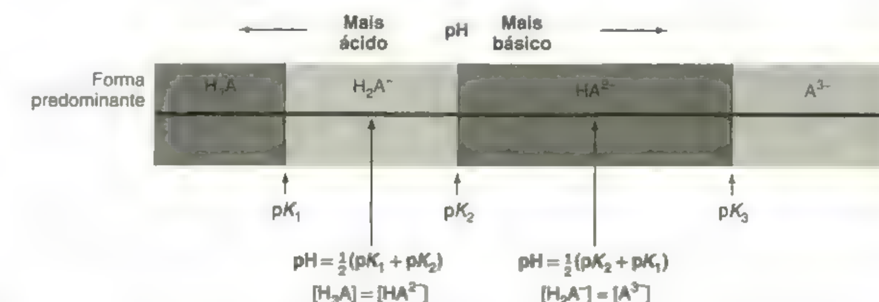


Fig. 11-1 Forma molecular predominante de um sistema triprótico (H_3A) em diversos intervalos de pH.

11-5 Equações de Composição Fracionária

Agora deduziremos as equações que fornecem a fração de ácido ou base em um dado pH. Isso será útil para titulações ácido-base ou com EDTA, assim como para o equilíbrio eletroquímico.

Sistemas Monopróticos

Nosso objetivo é encontrar uma expressão para a fração de um ácido em cada forma (HA e A^-) como uma função do pH. Podemos fazê-lo combinando a constante de equilíbrio com o balanço de massa. Considere um ácido com concentração formal F:



$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{Balanço de massa: } F = [HA] + [A^-]$$

Rearranjando o balanço de massa, temos $[A^-] = F - [HA]$, que pode ser colocado dentro do equilíbrio K_a para dar

$$K_a = \frac{[H^+](F - [HA])}{[HA]}$$

ou, com um pouco de álgebra,

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \qquad (11\text{-}15)$$

A *fração* de moléculas na forma HA é chamada α_{HA}.*

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[HA]}{F} \qquad (11\text{-}16)$$

Dividindo a Eq. 11-15 por F temos

$$\textit{Fração na forma HA:} \quad \alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad (11\text{-}17)$$

De uma forma semelhante, a fração na forma A^-, designada α_{A^-} (a que chamamos *fração de dissociação*, α, previamente), pode ser obtida:

$$\textit{Fração na forma } A^-\text{:} \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{F} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \qquad (11\text{-}18)$$

A Fig. 11-2 mostra α_{HA} e α_{A^-} para um sistema com $pK_a = 5{,}00$. Em pH baixo, quase todo o ácido está na forma HA. Em valor alto de pH, quase tudo está na forma de A^-.

Sistemas Dipróticos

A dedução das equações de composição fracionária para um sistema diprótico segue o mesmo padrão utilizado para o sistema monoprótico.

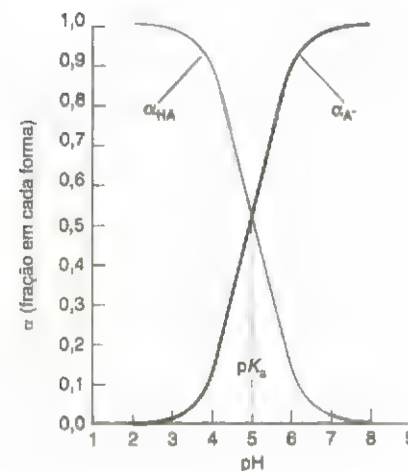


Fig. 11-2 Diagrama da composição fracionária de um sistema monoprótico com $pK_a = 5{,}00$. Abaixo de pH 5, HA é a forma dominante, ao passo que, acima de pH 5, A^- é dominante.

* α_{HA} = fração das espécies na forma HA.
α_{A^-} = fração das espécies na forma A^-.
$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1$



$$H_2A \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HA^-$$



$$HA^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + A^{2-}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = [H_2A]\frac{K_1}{[H^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = [HA^-]\frac{K_2}{[H^+]} = [H_2A]\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}$$

$$\text{Balanço de massa:} \quad F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$F = [H_2A] + \frac{K_1}{[H^+]}[H_2A] + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}[H_2A]$$

$$F = [H_2A]\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right)$$

Expresse $[HA^-]$ em termos de $[H_2A]$ da equação anterior para obter o resultado final.

Para um sistema diprótico, designamos a fração na forma H_2A como α_{H_2A}, a fração na forma HA^- como α_{HA^-}, e a fração na forma A^{2-} como $\alpha_{A^{2-}}$. A partir da definição de α_{H_2A}, podemos escrever

$$\textit{Fração na forma } H_2A\text{:} \quad \alpha_{H_2A} = \frac{H_2A}{F} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (11\text{-}19)$$

Da mesma forma, podemos deduzir as seguintes equações:

$$\textit{Fração na forma } HA^-\text{:} \quad \alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (11\text{-}20)$$

$$\textit{Fração na forma } A^{2-}\text{:} \quad \alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (11\text{-}21)$$

α_{H_2A} = fração das espécies na forma H_2A
α_{HA^-} = fração das espécies na forma HA^-
$\alpha_{A^{2-}}$ = fração das espécies na forma A^{2-}
$\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$

A Fig. 11-3 mostra as frações α_{H_2A}, α_{HA^-} e $\alpha_{A^{2-}}$ para o ácido fumárico, cujos dois valores de pK_a são somente 1,5 unidade separados. O valor de α_{HA^-} eleva-se somente para 0,72 porque os dois valores de pK estão muito próximos. Existe uma quantidade substancial tanto de H_2A quanto de A^{2-} na região de $pK_1 < pH < pK_2$.

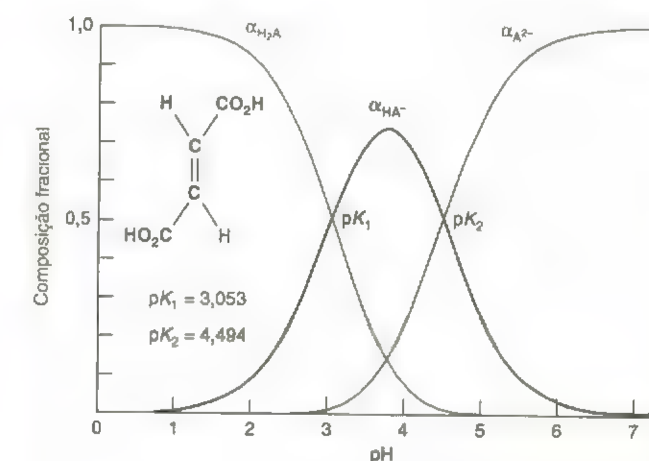


Fig. 11-3 Diagrama da composição fracionária para o ácido fumárico (ácido *trans*-butenodióico). Em pH baixo, H_2A é a forma dominante. Em pH intermediário, HA^- é dominante, e em valor de pH alto, A^{2-} domina. Como pK_1 e pK_2 não distam muito entre si, a fração de HA^- nunca chega muito perto da unidade.

As Eqs. 11-19 até 11-21 se aplicam igualmente bem para B, BH^+ e BH_2^{2+} obtidos pela dissolução da base B em água. A fração α_{H_2A} se aplica à forma ácida BH_2^{2+}. Semelhantemente, α_{HA} se aplica a BH^+ e α_A se aplica a B. As constantes K_1 e K_2 são as constantes de dissociação *ácida* de BH_2^{2+} ($K_1 = K_W/K_{b2}$ e $K_2 = K_W/K_{b1}$).

A forma geral de α para o ácido poliprótico H_nA é

$$\alpha_{H_nA} = \frac{[H^+]^n}{D}$$

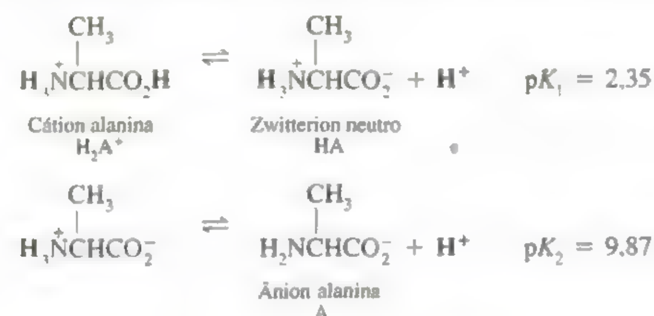
$$\alpha_{H_{n-1}A} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{D}$$

$$\alpha_{H_{n-j}A} = \frac{K_1K_2 \ldots K_j[H^+]^{n-j}}{D}$$

onde $D = [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \ldots + K_1K_2K_3 \ldots K_n$

11-6 pH Isoelétrico e Isoiônico

Os bioquímicos freqüentemente se referem ao pH isoelétrico ou isoiônico de moléculas polipróticas, tais como as proteínas. Esses termos podem ser entendidos como um simples sistema diprótico, como o aminoácido alanina.



O **ponto isoiônico** (ou pH isoiônico) é o pH obtido quando o ácido poliprótico neutro puro HA (o zwitterion neutro) é dissolvido em água. Os únicos íons são H_2A^+, A^-, H^+ e OH^-. A maior parte da alanina está sob a forma de HA, e as concentrações de H_2A^+ e de A^- *não* são iguais entre si.

O **ponto isoelétrico** (ou pH isoelétrico) é o pH no qual a carga *média* do ácido poliprótico é zero. A maioria das moléculas está na forma não-carregada HA, e as concentrações de H_2A^+ e de A^- *são* iguais entre si. Existe sempre algum H_2A^+ e algum A^- em equilíbrio com HA.

Quando a alanina pura é dissolvida em água, o pH da solução, por definição, é o pH isoiônico. Como a alanina (HA) é a forma intermediária de um ácido diprótico (H_2A^+), $[H^+]$ é dada por*

$$\textit{Ponto isoiônico:} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (11\text{-}22)$$

onde F é a concentração formal de alanina. Para uma solução 0,10 M de alanina, o pH isoiônico é encontrado de

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}10) + K_1K_w}{K_1 + (0{,}10)}} = 7{,}6 \times 10^{-7}\,M \Rightarrow pH = 6{,}12$$

O ponto isoelétrico é o pH em que as concentrações de H_2A^+ e de A^- são iguais, e portanto a carga média de alanina é zero. Calculamos o pH isoelétrico escrevendo primeiro as expressões para as concentrações do cátion e do ânion:

$$[H_2A^+] = \frac{[HA][H^+]}{K_1} \qquad [A^-] = \frac{K_2[HA]}{[H^+]}$$

Supondo que $[H_2A^+] = [A^-]$, encontramos

$$\frac{[HA][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1K_2}$$

* A alanina é a forma intermediária de um ácido diprótico, por isso devemos utilizar a Eq. 11-11 para encontrar o pH.

que resulta em

$$\textit{Ponto isoelétrico:} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \qquad (11\text{-}23)$$

Para um aminoácido diprótico, o pH isoelétrico é eqüidistante entre os dois valores de pK_a. O ponto isoelétrico da alanina é 1/2(2,35 + 9,87) = 6,11.

Os pontos isoelétricos e isoiônicos para um ácido poliprótico possuem valores similares. No pH isoelétrico, a carga média da molécula é zero; assim $[H_2A^+] = [A^-]$ e o $pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$. No ponto isoiônico, o pH é dado pela Eq. 11-22, e $[H_2A^+]$ não é exatamente igual a $[A^-]$. Contudo, o pH isoiônico é muito próximo do pH isoelétrico.

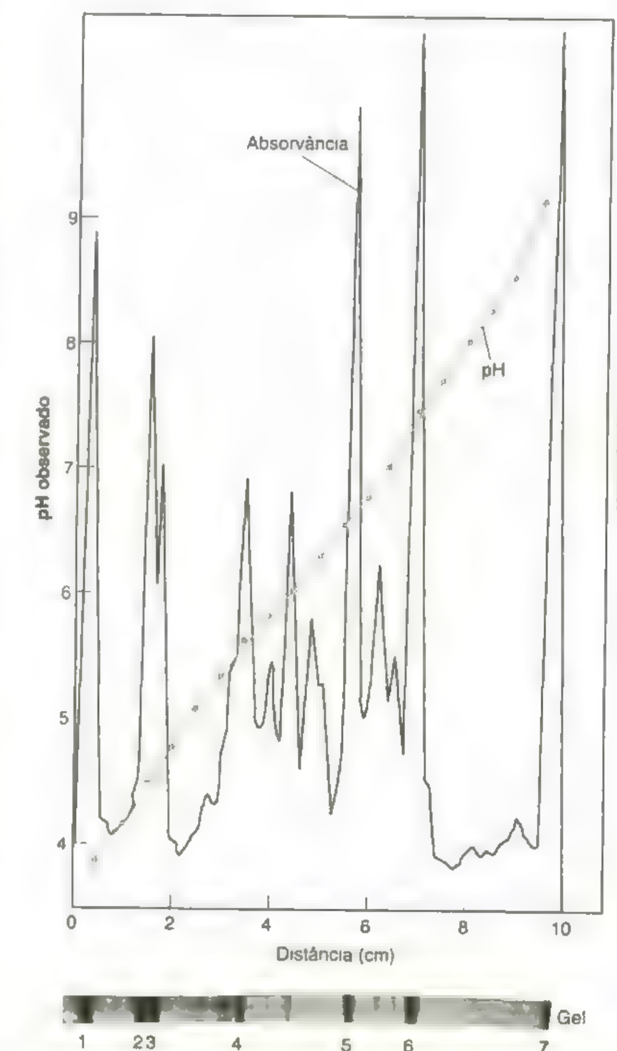
Para uma proteína, o pH *isoiônico* é o pH de uma solução contendo a proteína pura sem nenhum outro íon, exceto H^+ e OH^-. As proteínas geralmente são isoladas numa forma carregada junto com vários contra-íons (tais como Na^+, NH_4^+ ou Cl^-). Quando cada proteína é submetida a uma *diálise* intensiva (Demonstração 27-1) contra a água pura, o pH da proteína se aproxima do ponto isoiônico se os contra-íons estiverem livres para passar através da membrana de diálise semipermeável que retém a proteína. O ponto *isoelétrico* é o pH no qual a proteína não apresenta nenhuma carga líquida. O Boxe 11-2 narra como proteínas podem ser separadas com base nos seus diferentes pontos isoelétricos.

Boxe 11-2 Focalização Isoelétrica

Em seu *ponto isoelétrico*, a carga média de todas as formas de uma proteína é igual a zero. Portanto, ela não migrará em um campo elétrico em seu pH isoelétrico. Esse efeito é a base de uma técnica sensível de separação de proteína denominada **focalização isoelétrica**. Uma mistura de proteínas é submetida a um campo elétrico em um meio especificamente projetado para ter um gradiente de pH. As moléculas carregadas positivamente movem-se em direção ao pólo negativo, e as moléculas carregadas negativamente movem-se em direção ao pólo positivo. Cada proteína migra até alcançar o ponto onde o pH é o mesmo de seu pH isoelétrico. Nesse ponto, a proteína não possui carga líquida e não se move mais. Assim, cada proteína presente na mistura é focalizada em uma pequena região em seu pH isoelétrico.

Um exemplo de focalização isoelétrica está mostrado aqui. Uma mistura de sete proteínas (e, aparentemente, uma multidão de impurezas) foi aplicada a um gel de poliacrilamida contendo uma mistura de compostos polipróticos denominados *anfólitos*. Cada extremidade do gel foi colocada em contato com uma solução condutora, e várias centenas de volts foram aplicadas através do gel. Os anfólitos migraram até formarem um gradiente de pH estável (variando em cerca de pH 3 em uma extremidade do gel até pH 10 na outra extremidade).[1] As proteínas migraram até alcançarem regiões com seus pH isoelétricos, onde elas não possuem nenhuma carga e param de migrar. Se uma molécula se difunde de sua região isoelétrica, torna-se carregada e imediatamente migra de volta à sua zona isoelétrica. Quando as proteínas terminam a migração, o campo foi removido. As proteínas precipitam em um lugar do gel, e uma mancha corada torna a sua posição visível.

O gel corado está apresentado na parte de baixo da figura. Um espectro dos picos corados está mostrado no gráfico, e um perfil do pH medido também está plotado. Cada banda escura da proteína corada fornece um pico de absorvância. O instrumento que mede a absorvância em função da posição ao longo do gel é denominado *densitômetro*.



Focalização isoelétrica de uma mistura de proteínas: (1) tripsina, inibidor de soja; (2) β-lactoglobulina A; (3) β-lactoglobulina B; (4) ovotransferrina; (5) mioglobina de cavalo; (6) mioglobina de baleia; e (7) citocromo *c*. [Cortesia de BioRad Laboratories, Richmond, CA.]

Termos para Compreensão

ácidos e bases dipróticos
ácidos e bases polipróticos
aminoácido
anfiprótico
focalização isoelétrica
hidrólise
ponto isoelétrico
ponto isoiônico
zwitterion

Resumo

Os ácidos e bases dipróticos se encaixam em três categorias:

1. As formas completamente ácidas, H_2A, comportam-se como ácido monoprótico, $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$, para o qual resolvemos a equação $K_{a1} = x^2/(F - x)$, onde $[H^+] = [HA^-] = x$, e $[H_2A] = F - x$. Após encontrarmos $[HA^-]$ e $[H^+]$, o valor de $[A^{2-}]$ pode ser encontrado a partir do equilíbrio K_{a2}.
2. A forma completamente básica, A^{2-}, comporta-se como uma base, $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$, para a qual resolvemos a equação $K_{b1} = x^2/(F - x)$, onde $[OH^-] = [HA^-] = x$, e $[A^{2-}] = F - x$. Após encontrarmos essas concentrações, $[H_2A]$ pode ser encontrado a partir dos equilíbrios K_{a1} e K_{b2}.
3. A forma intermediária (anfiprótica), HA^-, é ácida e básica. Seu pH é dado por

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida para H_2A e F é a concentração formal do intermediário. Na maioria dos casos, essa equação se reduz à forma $pH \approx 1/2(pK_1 + pK_2)$, na qual o pH é independente da concentração.

Em sistemas tripróticos, existem duas formas intermediárias. O pH de cada uma é encontrado com uma equação análoga à da forma intermediária de um sistema diprótico. Os sistemas tripróticos também possuem uma forma inteiramente ácida e uma forma inteiramente básica; estas podem ser tratadas como monopróticas para o cálculo do pH. Para tampões polipróticos, escrevemos a equação de Henderson-Hasselbalch apropriada juntando as duas espécies principais ao sistema. O pK nessa equação é o que se aplica ao ácido no denominador do termo logarítmico.

A espécie principal de um sistema monoprótico ou poliprótico é encontrada pela comparação do pH com os diversos valores de pK_a. Para $pH < pK_1$, a espécie completamente protonada, H_nA, é a forma predominante. Para $pK_1 < pH < pK_2$, a forma $H_{n-1}A^-$ é favorecida; e em cada valor de pK sucessivo, a próxima espécie desprotonada torna-se a espécie principal. Finalmente, em valores de pH maiores do que o maior pK, a forma completamente básica (A^{n-}) é dominante. A composição fracionária de uma solução é expressa por α, dado nas Eqs. 11-17 e 11-18 para um sistema monoprótico e nas Eqs. 11-19 a 11-21 para um sistema diprótico.

O pH isoelétrico de um composto poliprótico é o pH em que a carga média de todas as espécies é zero. Para um aminoácido diprótico cuja forma anfiprótica é neutra, o pH isoelétrico é dado por $pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$. O pH isoiônico de uma espécie poliprótica é o pH que deve existir numa solução contendo somente os íons derivados da espécie poliprótica neutra e da H_2O. Para um aminoácido diprótico cuja forma anfiprótica é neutra, o pH isoelétrico é encontrado de $[H^+] = \sqrt{(K_1K_2F + K_1K_w)/(K_1 + F)}$, onde F é a concentração formal do aminoácido.

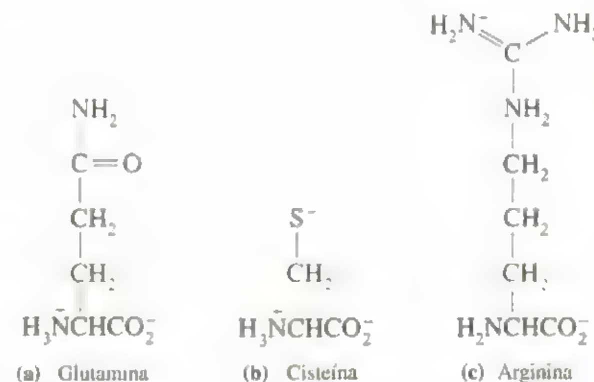
Exercícios

11-A. Encontre o pH e as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-} em cada uma das soluções:
(a) H_2SO_3 0,050 M
(b) $NaHSO_3$ 0,050 M
(c) Na_2SO_3 0,050 M

11-B. **(a)** Quantos gramas de $NaHCO_3$ (PM 84,007) devem ser adicionados a 4,00 g de K_2CO_3 (PM 138,206) para se ter um pH igual a 10,80 em 500 mL de água?
(b) Qual será o pH se 100 mL de solução de HCl 0,100 M forem adicionados à solução em **(a)**?
(c) Quantos mililitros de HNO_3 0,320 M devem ser adicionados a 4,00 g de K_2CO_3 para se ter um pH igual a 10,00 em 250 mL?

11-C. Quantos mililitros de KOH 0,800 M devem ser adicionados a 3,38 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$, PM 90,035) para se ter uma solução com pH igual a 2,40 quando diluído a 500 mL?

11-D. Calcule o pH de uma solução 0,010 M de cada aminoácido na forma apresentada a seguir.



(a) Glutamina (b) Cisteína (c) Arginina

11-E. **(a)** Desenhe a estrutura da forma predominante (espécie principal) do 1,3-diidroxibenzeno em pH igual a 9,00 e em pH igual a 11,00.
(b) Qual é a segunda espécie mais abundante em cada pH?
(c) Calcule a percentagem na forma principal em cada pH.

11-F. Desenhe as estruturas das formas predominantes do ácido glutâmico e da tirosina em pH 9,0 e em pH 10,0. Qual é a segunda espécie mais abundante em cada pH?

11-G. Calcule o pH isoiônico de uma solução de lisina 0,010 M.

11-H. A lisina neutra pode ser escrita como HL. As outras formas da lisina são H_3L^{2+}, H_2L^+ e L^-. O ponto isoelétrico é o pH no qual a carga *média* da lisina é zero. Portanto, no ponto isoelétrico, $2[H_3L^{2+}] + [H_2L^+] = [L^-]$. Use essa condição para calcular o pH isoelétrico da lisina.

Problemas

Ácidos e Bases Dipróticos

11-1. Considere HA^-, a forma intermediária de um ácido diprótico. O K_a para esta espécie é 10^{-4} e o K_b é 10^{-8}. Todavia, as reações de K_a e de K_b se processam quase na mesma proporção quando NaHA é dissolvido em água. Explique.

11-2. Escreva a estrutura geral de um aminoácido. Por que alguns aminoácidos na Tabela 11-1 possuem dois valores de pK e outros possuem três?

11-3. Escreva as reações químicas cujas constantes de equilíbrio são K_{b1} e K_{b2} para o aminoácido prolina. Encontre os valores de K_{b1} e de K_{b2}.

11-4. Considere o ácido diprótico H_2A com $K_1 = 1,00 \times 10^{-4}$ e $K_2 = 1,00 \times 10^{-8}$. Encontre o pH e as concentrações de H_2A, HA^- e A^{2-} em cada uma das soluções seguintes: **(a)** H_2A 0,100 M; **(b)** NaHA 0,100 M; **(c)** Na_2A 0,100 M.

11-5. Abreviaremos o ácido malônico, $CH_2(CO_2H)_2$, como H_2M. Encontre o pH e as concentrações de H_2M, HM^- e M^{2-} em cada uma das seguintes soluções: **(a)** H_2M 0,100 M; **(b)** NaHM 0,100 M; **(c)** Na_2M 0,100 M.

11-6. Calcule o pH de uma solução de piperazina 0,300 M. Calcule a concentração de cada forma de piperazina nesta solução.

11-7. Utilize o método do Boxe 11-1 para calcular as concentrações de H^+, H_2A, HA^-, e A^{2-} em uma solução de oxalato monossódico 0,00100 M, NaHA.

11-8. Neste problema calcularemos o pH da forma intermediária de um ácido diprótico corretamente, levando em consideração as atividades.
(a) Deduza a Eq. 11-11 para uma solução de hidrogenoftalato de potássio (K^+HP^- no exemplo após a Eq. 11-12). Não despreze os coeficientes de atividades nessa dedução. **(b)** Calcule o pH de uma solução 0,050 M de KHP, utilizando os resultados obtidos em **(a)** Considere que os tamanhos de HP^- e P^{2-} são 600 pm.

11-9. *Forma intermediária de um ácido diprótico.* Utilize o método descrito no Boxe 11-1 para encontrar o pH e a concentração de HA^- numa solução 0,01 do F sal anfiprótico Na^+HA^- obtido a partir do ácido diprótico H_2A com $pK_1 = 4$ e **(a)** $pK_2 = 8$ ou **(b)** $pK_2 = 5$.

Tampões Dipróticos

11-10. Quantos gramas de Na_2CO_3 (PM 105,99) devem ser misturados com 5,00 g de $NaHCO_3$ (PM 84,01) para produzir 100 mL de tampão com pH 10,00?

11-11. Quantos mililitros de solução 0,202 M de NaOH devem ser adicionados a 25,0 mL de ácido salicílico 0,0233 M (ácido 2-hidroxibenzóico, PM 138,12) para ajustar o pH para 3,50?

11-12. Descreva como você pode preparar exatamente 100 mL de um tampão picolinato 0,100 M, pH 5,50. Os materiais de partida possíveis são o ácido picolínico puro (ácido piridino-2-carboxílico, PM 123,11), solução de HCl 1,0 M e solução de NaOH 1,0 M. Aproximadamente quantos mililitros de HCl ou de NaOH serão necessários?

11-13. Quantos gramas de Na_2SO_4 (PM 142,04) devem ser adicionados a quantos gramas de ácido sulfúrico (PM 98,08) para se ter 1,00 L de tampão com pH 2,80 e uma concentração total de enxofre ($= SO_4^{2-} + HSO_4^- + H_2SO_4$) de 0,200 M?

Ácidos e Bases Polipróticos

11-14. O fosfato, presente em uma extensão de 0,01 M, é um dos principais tampões presentes no plasma sangüíneo, cujo pH é 7,45. O fosfato pode ser útil se o pH do plasma for de 8,5?

11-15. Começando com as espécies totalmente protonadas, escreva cada etapa das reações de dissociação ácida dos aminoácidos ácido glutâmico e tirosina. Certifique-se de retirar os prótons na ordem correta. Que espécies são as moléculas neutras a que chamamos ácido glutâmico e tirosina?

11-16. **(a)** Calcule o quociente $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ em uma solução 0,0500 M de KH_2PO_4.
(b) Encontre o mesmo quociente para uma solução de K_2HPO_4 0,0500 M.

11-17. **(a)** Qual dos dois compostos seguintes você misturaria para fazer um tampão de pH 7,45: H_3PO_4 (PM 98,00), NaH_2PO_4 (PM 119,98), Na_2HPO_4 (PM 141,96) e Na_3PO_4 (PM 163,94)?
(b) Se você precisa preparar 1,00 L do tampão com uma concentração total de fosfato de 0,0500 M, quantos gramas de cada um dos dois compostos selecionados você misturaria?
(c) Se você fizer o que calculou em **(b)**, você não terá um pH de exatamente 7,45. Explique como você realmente prepararia esse tampão no laboratório.

11-18. Encontre o pH e a concentração de cada espécie de lisina numa solução de lisina·HCl 0,0100 M, monocloridrato de lisina.

11-19. Quantos mililitros de uma solução 1,00 M de KOH devem ser adicionados a 100 mL de uma solução contendo 10,0 g de cloridrato de histidina (His·HCl, PM 191,62) para obter um pH de 9,30?

11-20. **(a)** Utilizando os coeficientes de atividade corretamente, calcule o pH de uma solução contendo uma razão molar 2,00:1,00 de HC^{2-}:C^{3-}, onde H_3C é o ácido cítrico. Admita que a força iônica seja de 0,010 M.
(b) Qual será o pH se a força iônica se elevar a 0,10 M e a razão molar HC^{2-}:C^{3-} for mantida constante?

Qual É a Espécie Principal?

11-21. O ácido HA possui $pK_a = 7,00$.
(a) Qual é a espécie principal, HA ou A^-, em pH 6,00?
(b) Qual é a espécie principal em pH 8,00?
(c) Qual é o quociente $[A^-]/[HA]$ em pH 7,00? E em pH 6,00?

11-22. O ácido diprótico H_2A possui $pK_1 = 4,00$ e $pK_2 = 8,00$.
(a) Em qual pH $[H_2A] = [HA^-]$?
(b) Em qual pH $[HA^-] = [A^{2-}]$?

(c) Qual é a principal espécie em pH 2,00: H_2A, HA^- ou A^{2-}?
(d) Qual é a espécie principal em pH 6,00?
(e) Qual é a espécie principal em pH 10,00?

11-23. A base B possui $pK_b = 5,00$.
(a) Qual é o valor de pK_a para o ácido BH^+?
(b) Em qual pH $[BH^+] = [B]$?
(c) Qual é a espécie principal em pH 7,00: B ou BH^+?
(d) Qual é o quociente $[B]/[BH^+]$ em pH 12,00?

11-24. Desenhe a estrutura da forma predominante do piridoxal-5-fosfato em pH 7,00.

Equações de Composição Fracionária

11-25. O ácido HA possui $pK_a = 4,00$. Utilize as Eqs. 11-17 e 11-18 para encontrar a fração na forma de HA e a fração na forma de A^- em pH = 5,00. Sua resposta está de acordo com o que você espera para o quociente $[A^-]/[HA]$ em pH 5,00?

11-26. Um composto dibásico, B, possui $pK_{b1} = 4,00$ e $pK_{b2} = 6,00$. Encontre a fração na forma de BH_2^{2+} em pH 7,00 utilizando a Eq. 11-19. Note que K_1 e K_2 na Eq. 11-19 são as constantes de dissociação ácida para o BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ e $K_2 = K_w/K_{b1}$).

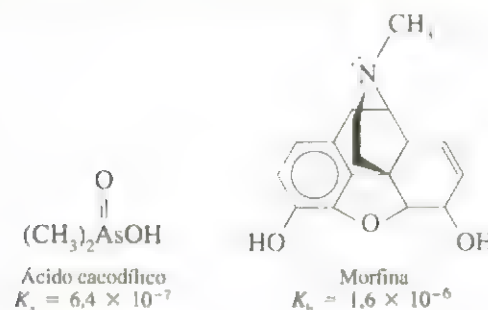
11-27. Que fração de etano-1,2-ditiol está em cada forma (H_2A, HA^-, A^{2-}) em pH 8,00? E em pH 10,00?

11-28. Calcule α_{H_2A}, α_{HA^-} e $\alpha_{A^{2-}}$ para o ácido *cis*-butenodióico em pH 1,00; 1,91; 6,00; 6,33 e 10,00.

11-29. **(a)** Deduza as equações para α_{H_3A}, $\alpha_{H_2A^-}$, $\alpha_{HA^{2-}}$ e $\alpha_{A^{3-}}$ para um sistema triprótico.
(b) Calcule os valores dessas frações para o ácido fosfórico em pH 7,00.

11-30. Uma solução contendo ácido acético, ácido oxálico, amônia e piridina possui um pH de 9,00. Qual a fração de amônia não-protonada?

11-31. Uma solução foi preparada a partir de 10,0 mL de uma solução de ácido cacodílico 0,100 M e 10,0 mL de uma solução de NaOH 0,0800 M. A essa mistura foi adicionado 1,00 mL de morfina $1,27 \times 10^{-6}$ M. Chamando a morfina de B, calcule a fração de morfina presente na forma de BH^+.



Ácido cacodílico
$K_a = 6,4 \times 10^{-7}$

Morfina
$K_b = 1,6 \times 10^{-6}$

11-32. *Composição fracionária em um sistema diprótico.* Crie uma planilha eletrônica que utilize as Eqs. 11-19, 11-20 e 11-21 para calcular as três curvas na Fig. 11-3. Utilize um programa gráfico para plotar essas três curvas numa figura bem bonita.

11-33. *Composição fracionária em um sistema triprótico.* Para um sistema triprótico, as equações de composição fracionária são

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{D} \qquad \alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_1K_2[H^+]}{D}$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{D} \qquad \alpha_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{D}$$

onde $D = [H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3$. Utilize essas equações para criar um diagrama de composição fracionária análogo ao da Fig. 11-3 para o aminoácido tirosina. Qual é a fração de cada espécie em pH 10,00?

11-34. *Composição fracionária de um sistema tetraprótico.* Prepare um diagrama de composição fracionária análogo ao da Fig. 11-3 para o sistema tetraprótico deduzido a partir da hidrólise de Cr^{3+}:



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-3,80}$$



$$Cr(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-6,40}$$



$$Cr(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H^+ \qquad K_{a3} = 10^{-6,40}$$



$$Cr(OH)_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + H^+ \qquad K_{a4} = 10^{-11,40}$$

(Sim, os valores de K_{a2} e de K_{a3} são iguais.)
(a) Utilize as constantes de equilíbrio para preparar o diagrama da composição fracionária para esse sistema tetraprótico.
(b) Você deve fazer a próxima etapa usando o raciocínio e a calculadora, e não a planilha eletrônica. A solubilidade do $Cr(OH)_3$ é dada por



$$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) \qquad K_s = 10^{-6,84}$$

Que concentração de $Cr(OH)_3(aq)$ está em equilíbrio com o $Cr(OH)_3(s)$? Qual a concentração de $Cr(OH)^{2+}$ em equilíbrio com $Cr(OH)_3(s)$ se o pH da solução está ajustado para 4,00?

pH Isoelétrico e Isoiônico

11-35. Qual é a diferença entre o pH isoelétrico e o pH isoiônico de uma proteína com vários substituintes ácidos e básicos diferentes?

11-36. O que está errado com o seguinte enunciado? Em seu ponto isoelétrico, a carga em todas as moléculas de uma proteína em particular é zero.

11-37. Calcule o pH isoelétrico e o pH isoiônico de uma solução 0,010 M de treonina.

11-38. Explique como funciona a focalização isoelétrica.

Juntando as Peças

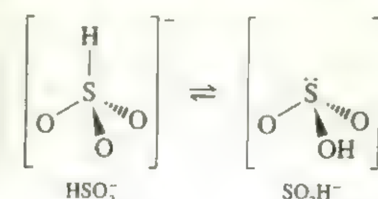
11-39. *Equilíbrio heterogêneo.* O CO_2 se dissolve em água para dar "ácido carbônico" (o qual é principalmente CO_2 dissolvido, como descrito no Boxe 6-4).



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K = 10^{-1,5}$$

(A constante de equilíbrio é chamada de *constante da lei de Henry* para o dióxido de carbono, porque a lei de Henry estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás.) A constante de dissociação ácida listada para o "ácido carbônico" no Apêndice G aplica-se para $CO_2(aq)$. Dado que P_{CO_2} na atmosfera é $10^{-3,5}$ atm, encontre o pH da água em equilíbrio com a atmosfera.

11-40. *Termodinâmica e propagação da incerteza.* O íon bissulfito existe nas seguintes formas em equilíbrio:

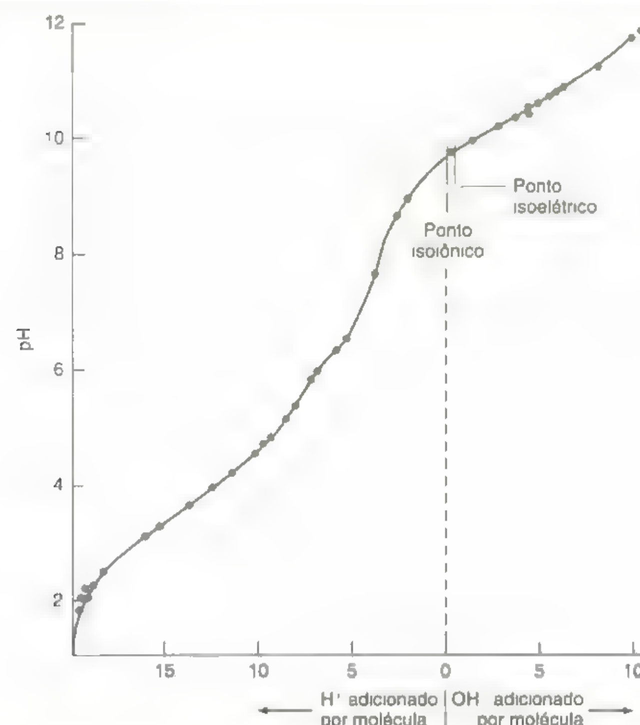


A dependência de temperatura da constante de equilíbrio em uma força iônica de 1,0 M é $\ln K = -3,23 (\pm 0,53) + 1,44 (\pm 0,15) \times 10^3 \times (1/T)$, onde T é a temperatura em kelvins. Como $\ln K$ deve ser adimensional, o número −3,23 é adimensional e o número $1,44 \times 10^3$ possui a unidade de kelvins.
(a) Utilizando a Eq. 6-8, calcule a mudança de entalpia, $\Delta H°$, e a mudança de entropia, $\Delta S°$, para a reação de isomerização. Inclua as incertezas em suas respostas.
(b) Calcule o quociente $[SO_3H^-]/[HSO_3^-]$ a 298 K, incluindo a incerteza estimada.

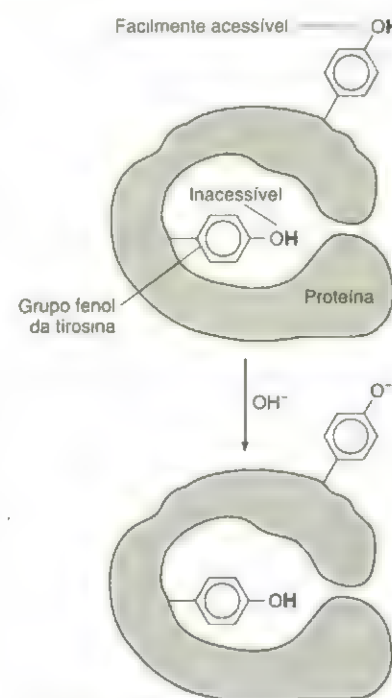
Notas e Referências

1. O gradiente de formação de pH e as estruturas dos gradientes de formação de tampões são descritos por P. G. Righetti, E. Gianazza, C. Gelfi, M. Chiari e P. K. Sinha, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1602.

Titulação Ácido-Base de uma Proteína



Titulação ácido-base da enzima ribonuclease. O ponto isoiônico é o pH da proteína pura sem íons presentes, exceto H^+ e OH^-. O ponto isoelétrico é o pH no qual a carga média na proteína é zero. [C. T. Tanford and J. D. Hauenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5287.]



Se a tirosina está profundamente encaixotada dentro da proteína, ela não está prontamente acessível, e uma grande concentração de OH^- é necessária para remover o próton do grupo fenol.

A enzima ribonuclease é uma proteína com 124 aminoácidos. Sua função é segmentar o ácido ribonucleico (ARN) em pequenos fragmentos. Uma solução contendo apenas a proteína pura, sem outros íons presentes, exceto H^+ e OH^- oriundos da proteína e da água, é considerada *isoiônica*. A partir desse ponto inicial próximo ao pH 9,6 no gráfico, a proteína pode ser titulada com um ácido ou uma base. Dos 124 aminoácidos da enzima neutra, 16 podem ser protonados por ácido e 20 podem perder prótons para uma base adicionada. Da forma da curva de titulação, é possível deduzir o pK_a aproximado para cada grupo titulável. Essa informação, por outro lado, provê compreensão do ambiente imediato desse aminoácido em sua posição na proteína. Na ribonuclease, três resíduos de tirosina exibem valores de pK_a "normais" (~10) (Tabela 11-1) e outros três têm $pK_a > 12$. Interpreta-se que três grupos tirosina são acessíveis pelo solvente e pelo OH^-, e três estão encaixotados dentro da proteína onde eles não são facilmente titulados. A linha cheia na figura é calculada a partir dos valores de pK_a deduzidos para todos os grupos tituláveis.

CAPÍTULO 12

Titulações Ácido-Base

Este capítulo discute as titulações ácido-base, que são utilizadas a todo momento no campo da análise química. Na maioria das vezes, estamos interessados simplesmente na quantidade de uma substância ácida ou básica presente em uma amostra. No entanto, pela análise da curva de titulação, podemos deduzir as quantidades dos componentes ácidos e básicos em uma mistura e os valores de seus pK. A curva de titulação da ribonuclease na página de abertura deste capítulo distingue três aminoácidos tirosina em um ambiente aquoso normal de três encaixotados dentro da proteína, bloqueados longe do solvente. Neste capítulo, vamos aprender como predizer as formas das curvas de titulação. Vamos também entender como os indicadores ácido-base funcionam e como escolher um para uma titulação particular. Uma planilha eletrônica para curvas de titulação na Seção 12-9 permitirá que você lide com praticamente qualquer problema de ácido-base.

12-1 Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte

Para cada tipo de titulação estudada neste capítulo, *nossa meta é construir um gráfico em que o pH varie com a adição do titulante.* Se você o fizer, entenderá o que está acontecendo durante a titulação e será capaz de interpretar uma curva de titulação experimental.

A primeira etapa em cada caso consiste em escrever a reação química entre o titulante e o titulado. Então use esta reação para calcular a composição e o pH após cada adição de titulante. A título de exemplo simples, vamos voltar nossa atenção para a titulação de 50,00 mL de uma solução de KOH 0,02000 M com uma solução de HBr 0,1000 M. A reação química entre o titulante e o titulado é meramente



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Como a constante de equilíbrio para essa reação é $1/K_w = 10^{14}$, é justo dizer que ela "ocorre completamente". *Qualquer quantidade de* H^+ *adicionada irá consumir uma quantidade estequiométrica de* OH^-.

Um bom começo é calcular o volume de HBr (V_e) necessário para atingir o ponto de equivalência:

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0{,}1000\text{ M})}_{\text{número de mmoles de HBr no ponto de equivalência}} = \underbrace{(50{,}00\text{ mL})(0{,}02000\text{ M})}_{\text{número de mmoles de HO}^-\text{ titulado}} \Rightarrow V_e = 10{,}00\text{ mL}$$

É útil ter em mente que, quando 10,00 mL de HBr forem adicionados, a titulação estará completa. Antes desse ponto, haverá OH^- presente em excesso sem reagir. Após V_e, haverá um excesso de H^+ na solução.

Na titulação de qualquer base forte com qualquer ácido forte, haverá três regiões da curva de titulação que representam diferentes tipos de cálculos:

1. Antes de se atingir o ponto de equivalência, o pH é determinado pelo excesso de OH^- na solução.
2. No ponto de equivalência, a quantidade de H^+ é suficiente para reagir com todo o OH^- para produzir H_2O. O pH é determinado pela dissociação da água.
3. Após o ponto de equivalência, o pH é determinado pelo excesso de H^+ na solução.

Vamos fazer uma amostra de cálculo para cada região. Os resultados completos são mostrados na Tabela 12-1 e na Fig. 12-1.

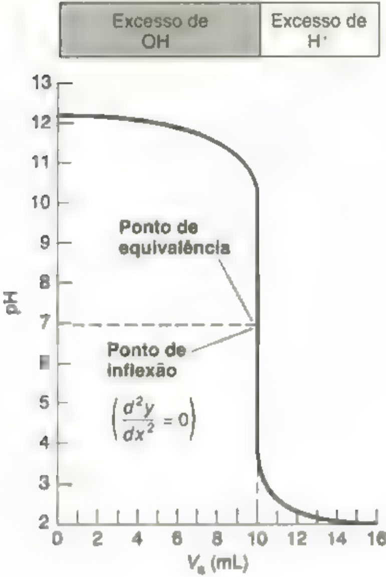


Fig. 12-1 Curva de titulação calculada mostrando como o pH muda quando uma solução 0,1000 M de HBr é adicionada a 50,00 mL de uma solução 0,02000 M de KOH. O ponto de equivalência é também um ponto de inflexão.

Tabela 12-1 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução 0,02000 M de KOH tratados com uma solução 0,1000 M de HBr

	mL de HBr adicionado (V_a)	Concentração de OH^- que não reagiu (M)	Concentração do excesso de H^+ (M)	pH
Região 1 (excesso de OH^-)	0,00	0,0200		12,30
	1,00	0,0176		12,24
	2,00	0,0154		12,18
	3,00	0,0132		12,12
	4,00	0,0111		12,04
	5,00	0,00909		11,95
	6,00	0,00714		11,85
	7,00	0,00526		11,72
	8,00	0,00345		11,53
	9,00	0,00169		11,22
	9,50	0,000840		10,92
	9,90	0,000167		10,22
	9,99	0,0000166		9,22
Região 2	**10,00**	—	—	**7,00**
Região 3 (excesso de H^+)	10,01		0,0000167	4,78
	10,10		0,000166	3,78
	10,50		0,000826	3,08
	11,00		0,00164	2,79
	12,00		0,00323	2,49
	13,00		0,00476	2,32
	14,00		0,00625	2,20
	15,00		0,00769	2,11
	16,00		0,00909	2,04

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Quando são adicionados 3,00 mL da solução de HBr, a reação está três décimos completa (lembre-se de que são necessários 10,00 mL de solução de HBr para atingir o ponto de equivalência). A fração de OH^- que fica sem reagir é de sete décimos. A concentração de OH^- remanescente no frasco é

$$[OH^-] = \underbrace{\left(\frac{10{,}00 - 3{,}00}{10{,}00}\right)}_{\text{Fração de }OH^-\text{ remanescente}} \underbrace{(0{,}02000\ M)}_{\text{Concentração inicial de OH}} \underbrace{\left(\frac{50{,}00}{50{,}00 + 3{,}00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0{,}0132\ M \qquad (12\text{-}1)$$

(Volume inicial de OH^- → 50,00; Volume total da solução → 50,00 + 3,00)

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0132} = 7{,}5_8 \times 10^{-13}\ M \quad \Rightarrow \quad pH = 12{,}12$$

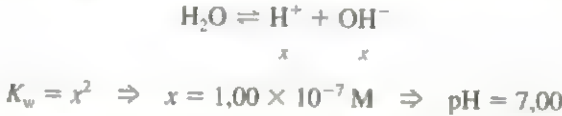
A Eq. 12-1 é um exemplo do cálculo eficiente introduzido na Seção 7-4 em relação com titulações de precipitação. Essa equação nos diz que a concentração de OH^- é igual a certa fração da concentração inicial, com uma correção para a diluição. O fator de diluição é igual ao volume inicial do titulado dividido pelo volume total da solução.

Na Tabela 12-1, o volume de ácido adicionado é designado por V_a. O pH é expresso com duas casas decimais, independentemente do que for justificado pelos algarismos significativos. Fazemos isso em nome da coerência e também porque 0,01 está próximo do limite de exatidão em medidas de pH.

Desafio Usando uma condição similar à Eq. 12-1, calcule o $[OH^-]$ quando são adicionados 6,00 mL de HBr. Compare seu pH com o valor na Tabela 12-1.

Região 2: No Ponto de Equivalência

A Região 2 é o ponto de equivalência, onde foi adicionada quantidade de H^+ suficiente para reagir com todo o OH^-. Podemos preparar a mesma solução dissolvendo KBr em água. O pH é determinado pela dissociação da água:



$$H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_w = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}00 \times 10^{-7}\ M \quad \Rightarrow \quad pH = 7{,}00$$

O pH no ponto de equivalência na titulação de qualquer base forte (ou ácido) com ácido forte (ou base) será 7,00 a 25°C.

Como já iremos descobrir, o pH ***não*** é 7,00 *no ponto de equivalência na titulação de ácidos ou bases fracos*. O pH é 7,00 apenas se tanto o titulante quanto o titulado forem fortes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Após o ponto de equivalência, adicionamos um excesso de HBr à solução. A concentração do excesso de H^+ após a adição de 10,50 mL de HBr é dada por

$$[H^+] = \underbrace{(0{,}1000\ M)}_{\text{Concentração inicial de }H^+} \underbrace{\left(\frac{0{,}50}{50{,}00 + 10{,}50}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 8{,}26 \times 10^{-4}\ M$$

(Volume do excesso de H^+ → 0,50; Volume total da solução → 50,00 + 10,50)

$$pH = -\log[H^+] = 3{,}08$$

Em V_a = 10,50 mL, há um excesso de exatamente $V_a - V_e$ = 10,50 − 10,00 = 0,50 mL de HBr. Esta é a razão por que 0,50 aparece no fator de diluição.

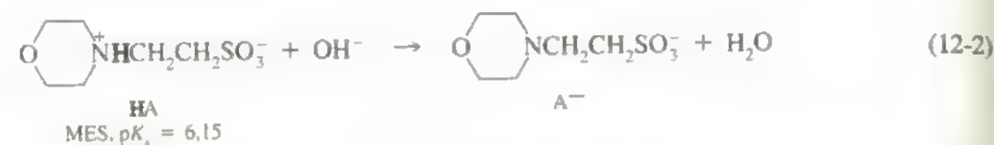
A Curva de Titulação

A curva de titulação completa na Fig. 12-1 exibe uma rápida mudança no pH próximo ao ponto de equivalência. O ponto de equivalência é onde a inclinação (dpH/dV_a) é maior (e a segunda derivada é zero, o que faz dela um *ponto de inflexão*). Repetindo uma afirmação importante, o pH no ponto de equivalência é 7,00 *apenas* em titulações ácido forte-base forte. Se um ou ambos os reagentes são fracos, o pH do ponto de equivalência *não* é 7,00.

12-2 Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

A titulação de um ácido fraco com uma base forte nos permite colocar todo o nosso conhecimento da química ácido-base para trabalhar. O exemplo que examinaremos é a titulação de 50,00 mL de uma solução 0,02000 M de MES com solução de NaOH 0,1000 M. MES é a abreviatura para o ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico, que é um ácido fraco com pK_a = 6,15.

A *reação* da titulação* é



(12-2)

A Reação 12-2 é o inverso da reação de K_b para a base A^-. Portanto, a constante de equilíbrio para a Reação 12-2 é $K = 1/K_b = 1/(K_w/K_a(\text{para HA})) = 7,1 \times 10^7$. A constante de equilíbrio é tão grande que podemos dizer que a reação é "completa" após cada adição de OH^-. Como vimos no Boxe 10-2, *forte mais fraco reagem completamente.*

Vamos calcular primeiro o volume de base, V_b, necessário para atingir o ponto de equivalência:

$$\underbrace{(V_b\,(\text{mL})(0{,}1000\ \text{M})}_{\text{número de mmoles de base}} = \underbrace{(50{,}00\ \text{mL})(0{,}02000\ \text{M})}_{\text{número de mmoles HA}} \Rightarrow V_b = 10{,}00\ \text{mL}$$

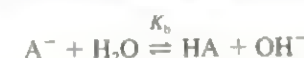
Os cálculos da titulação para esse problema são de quatro tipos:

1. Antes da adição de qualquer quantidade de base, a solução contém apenas HA em água. Este é um ácido fraco cujo pH é determinado pelo equilíbrio



$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$$

2. Da primeira adição de NaOH até imediatamente antes do ponto de equivalência, há uma mistura de HA que não reagiu mais A^- produzido pela Reação 12-2. *Aha! Um tampão!* Podemos usar a equação de Henderson-Hasselbalch para encontrar o pH.
3. No ponto de equivalência, "todo" o HA foi convertido em A^-. A mesma solução pode ser feita apenas dissolvendo A^- em água. Temos uma base fraca cujo pH é determinado pela reação

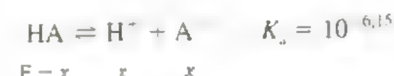


$$A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$$

4. Acima do ponto de equivalência, um excesso de NaOH é então adicionado à solução de A^-. Para uma boa aproximação, o pH é determinado pela base forte. Calculamos o pH como se tivéssemos simplesmente adicionado um excesso de NaOH à água. Iremos omitir também o pequeníssimo efeito da presença de A^-.

Região 1: Antes da Adição da Base

Antes de adicionar qualquer base, temos uma solução de HA 0,02000 M com um pK_a = 6,15. Isso é simplesmente um problema de ácido fraco.



$$\underset{F-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad K_a = 10^{-6,15}$$

$$\frac{x^2}{0{,}02000 - x} = K_a \Rightarrow x = 1{,}19 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3{,}93$$

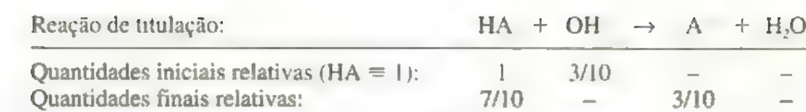
Região 2: Antes do Ponto de Equivalência

Uma vez tenhamos começado a adicionar OH^-, uma mistura de HA e A^- é formada pela reação de titulação (12-2). Essa mistura é um tampão cujo pH pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch (10-16) uma vez que conheçamos o quociente $[A^-]/[HA]$.

Suponhamos que queremos calcular o quociente** $[A^-]/[HA]$ após a adição de 3,00 mL de OH^-. Como V_e = 10,00 mL, adicionamos base suficiente para reagir com três décimos de HA. Podemos fazer uma tabela mostrando as concentrações relativas antes e depois da reação:

*Sempre comece escrevendo a reação da titulação.

**Precisamos apenas das concentrações *relativas* porque o pH de um tampão depende do quociente $[A^-]/[HA]$.

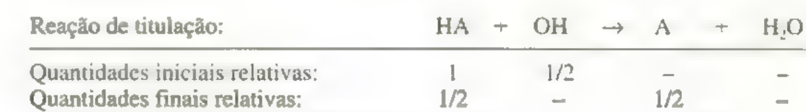


Reação de titulação:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Quantidades iniciais relativas (HA ≡ 1):	1		3/10		–		–
Quantidades finais relativas:	7/10		–		3/10		–

Conhecendo o *quociente* $[A^-]/[HA]$ em qualquer solução, sabemos seu pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 6{,}15 + \log\frac{3/10}{7/10} = 5{,}78$$

O ponto em que o volume de titulante é $1/2V_e$ é especial em qualquer titulação.



Reação de titulação:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Quantidades iniciais relativas:	1		1/2		–		–
Quantidades finais relativas:	1/2		–		1/2		–

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{1/2}{1/2} = \text{p}K_a$$

Quando o volume de titulante é $1/2V_e$, o pH = pK_a para o ácido HA {desprezando os coeficientes de atividade}. Se você tem uma curva de titulação experimental, encontrará o valor aproximado de pK_a pela leitura do pH quando $V_b = 1/2V_e$, onde V_b é o volume de base adicionada. (Para encontrar o valor verdadeiro de pK_a são necessários os coeficientes de atividade.)

Recomendação Assim que você reconhecer uma mistura de HA e A^- em qualquer solução, você *tem um tampão!* Você pode calcular o pH se puder encontrar o quociente $[A^-]/[HA]$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Aprenda a reconhecer tampões! Eles estão escondidos em todas as esquinas da química de ácido-base.

Região 3: No Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, a quantidade de NaOH é exatamente suficiente para consumir o HA.



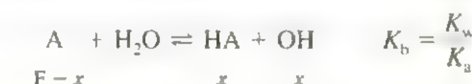
Reação de titulação:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Quantidades iniciais relativas:	1		1		–		–
Quantidades finais relativas:	–		–		1		–

A solução resultante contém "apenas" A^-. Poderíamos ter preparado a mesma solução dissolvendo o sal Na^+A^- em água destilada. *Uma solução de* Na^+A^- *é meramente uma solução de uma base fraca.*

Para calcular o pH de uma base fraca, escrevemos a reação da base fraca com a água:

$$\underset{F-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

O único ponto complicado é que a concentração formal de A^- não é mais 0,02000 M, que era a concentração inicial de HA. O A^- é diluído pelo NaOH da bureta:



$$F' = (0{,}02000\ \text{M})\left(\frac{50{,}00}{50{,}00 + 10{,}00}\right) = 0{,}0167\ \text{M}$$

Com esse valor de F', podemos resolver o problema:

$$\frac{x^2}{F' - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1{,}43 \times 10^{-8} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}54 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\frac{K_w}{x} = 9{,}18$$

O pH no ponto de equivalência nessa titulação é 9,18. **Ele não é 7,00.** O pH do ponto de equivalência será *sempre* acima de 7 para uma titulação de um ácido fraco, porque o ácido é convertido em sua base conjugada no ponto de equivalência.

Região 4: Após o Ponto de Equivalência

Agora estamos adicionando NaOH à solução de A^-. A base NaOH é muito mais forte que a base A^-, de modo que é uma aproximação razoável dizer que o pH é determinado pela concentração do excesso de OH^- na solução.*

Vamos calcular o pH quando V_b = 10,10 mL. Isso corresponde apenas a 0,10 mL além de V_e. A concentração do excesso de OH^- é

$$[\text{OH}^-] = \underbrace{(0{,}1000\ \text{M})}_{\substack{\text{Concentração}\\ \text{inicial de}\\ \text{OH}^-}} \underbrace{\left(\frac{0{,}10}{50{,}00 + 10{,}10}\right)}_{\substack{\text{Fator de}\\ \text{diluição}}} = 1{,}66 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

(0,10 = Volume do excesso de OH^-; 50,00 + 10,10 = Volume total da solução)

$$\text{pH} = -\log\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 10{,}22$$

Desafio Compare a concentração de OH^- do excesso de titulante em V_b = 10,10 mL com a concentração de OH^- da hidrólise de A^-. Convença-se de que é justo desprezar a contribuição de A^- para o pH após o ponto de equivalência.

A Curva de Titulação

Um resumo dos cálculos para a titulação do MES com NaOH é mostrado na Tabela 12-2. A titulação calculada na Fig. 12-2 tem dois pontos facilmente identificados. Um é o ponto de equivalência, que é a parte mais íngreme da curva. O outro limite é o ponto onde $V_b = 1/2V_e$ e o pH = pK_a. Este último ponto é também chamado de ponto de inflexão, e tem a inclinação mínima.

Se você olhar a Fig. 10-4b, notará que a *capacidade-tampão* máxima ocorre quando o pH = pK_a, isto é, a solução é mais resistente a variações do pH quando pH = pK_a (e $V_b = 1/2V_e$); a inclinação (dpH/dV_b) portanto está em seu mínimo.

A Fig. 12-3 mostra como a curva de titulação depende da constante de dissociação ácida do HA e das concentrações dos reagentes. Quando HA se torna um ácido mais fraco, ou quando a concentração do titulado diminui, a inflexão próxima ao ponto de equivalência diminui, até que o ponto de equivalência fique muito baixo para ser detectado. *Não é prático titular um ácido ou uma base quando sua força é muito baixa ou sua concentração está muito diluída.*

12-3 Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

A titulação de uma base fraca com um ácido forte é exatamente o inverso da titulação de um ácido fraco com uma base forte. A *reação da titulação é*



$$\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$$

Como os reagentes são uma base fraca e um ácido forte, a reação está essencialmente completa após cada adição de ácido. Existem quatro regiões distintas na curva de titulação:

*Aqui presumimos que o pH é regido pelo excesso de OH^-.

Tabela 12-2 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução 0,02000 M de MES tratados com uma solução 0,1000 M de NaOH

	mL de base adicionada (V_b)	pH
Região 1 (ácido fraco)	**0,00**	**3,93**
Região 2 (tampão)	0,50	4,87
	1,00	5,20
	2,00	5,55
	3,00	5,78
	4,00	5,97
	5,00	6,15
	6,00	6,33
	7,00	6,52
	8,00	6,75
	9,00	7,10
	9,50	7,43
	9,90	8,15
Região 3 (base fraca)	**10,00**	**9,18**
Região 4 (excesso de OH^-)	10,10	10,22
	10,50	10,91
	11,00	11,21
	12,00	11,50
	13,00	11,67
	14,00	11,79
	15,00	11,88
	16,00	11,95

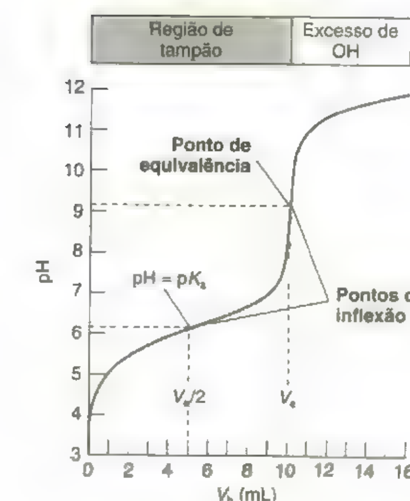
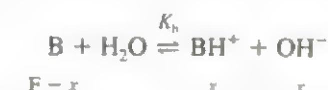


Fig. 12-2 Curva de titulação calculada para a reação de 50,00 mL de uma solução 0,02000 M de MES com uma solução 0,1000 M de NaOH. Os limites ocorrem na metade do volume de equivalência (pH = pK_a) e no ponto de equivalência, que é a parte mais acentuada da curva.

1. Antes de se adicionar o ácido, a solução contém apenas a base fraca, B, em água. O pH é determinado pela reação de K_b:



$$\underset{F-x}{\text{B}} + \text{H}_2\text{O} \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{\text{BH}^+} + \underset{x}{\text{OH}^-}$$

2. Entre o ponto inicial e o ponto de equivalência, há uma mistura de B e BH^+ — *aha! Um tampão!* O pH é calculado usando-se a equação

$$\text{pH} = \text{p}K_a\ (\text{para BH}^+) + \log\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Adicionando ácido (aumentando V_a), atingimos o ponto especial onde $V_a = 1/2V_e$ e o pH = pK_a (para BH^+). Como antes, pK_a (e conseqüentemente pK_b) pode ser determinado facilmente a partir da curva de titulação.

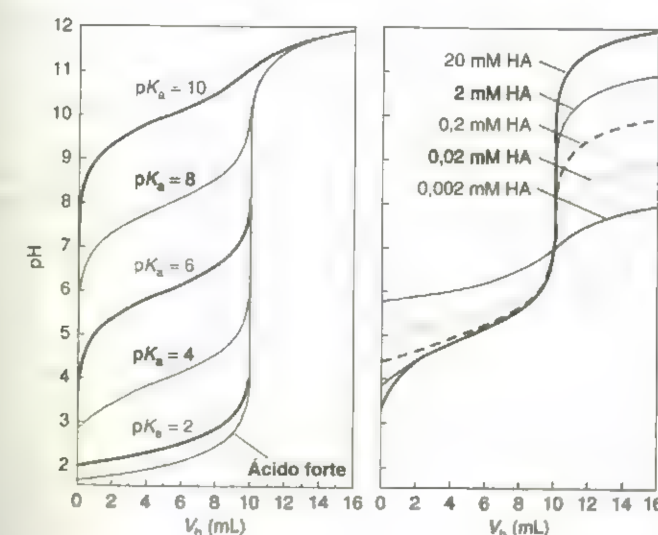
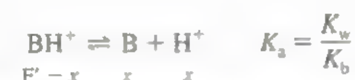


Fig. 12-3 *Esquerda*: Curvas calculadas mostrando a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de HA com uma solução 0,100 M de NaOH. *Direita*: Curvas calculadas mostrando a titulação de 50,0 mL de HA com NaOH, cuja concentração é cinco vezes maior que a do HA. À medida que o ácido se torna mais fraco ou mais diluído, o ponto final se torna menos distinto.

3. No ponto de equivalência, B foi convertido em BH^+, um ácido fraco. O pH é calculado considerando-se a reação de dissociação ácida do BH^+.



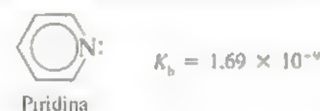
$$\underset{F'-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+} \qquad K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

A concentração formal de BH^+, F', não é a mesma da concentração formal de B, porque ocorreu alguma diluição. Como a solução contém BH^+ no ponto de equivalência, ela é ácida. *O pH no ponto de equivalência será abaixo de 7.*

4. Após o ponto de equivalência, o ácido forte em excesso determina o pH. Desprezamos a contribuição do ácido fraco, BH^+.

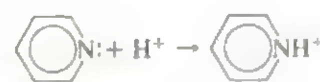
EXEMPLO Titulação da Piridina com HCl

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de piridina 0,08364 M com uma solução de HCl 0,1067 M.



$K_b = 1{,}69 \times 10^{-9}$

A reação da titulação é



e o ponto de equivalência ocorre em 19,60 mL de ácido:

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0{,}1067\ \text{M})}_{\text{número de mmoles de HCl}} = \underbrace{(25{,}00\ \text{mL})(0{,}08364\ \text{M})}_{\text{número de mmoles de piridina}} \Rightarrow V_e = 19{,}60\ \text{mL}$$

Encontre o pH quando $V_a = 4{,}63$ mL.

SOLUÇÃO Parte da piridina foi neutralizada; há portanto uma mistura de piridina e íon piridínio — *aha! Um tampão!* A fração de piridina que foi titulada é 4,63/19,60 = 0,236, porque são necessários 19,60 mL de ácido para titular a amostra toda. A fração de piridina remanescente é (19,60 − 4,63)/19,60 = 0,764. O pH é

$$\text{pH} = \text{p}K_a \left(= -\log \frac{K_w}{K_b}\right) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

$$= 5{,}23 + \log \frac{0{,}764}{0{,}236} = 5{,}74$$

12-4 Titulações em Sistemas Dipróticos

Os princípios desenvolvidos para as titulações de ácidos e bases monopróticos são prontamente estendidos a titulações de ácidos e bases polipróticos. Examinaremos dois casos.

Um Caso Típico

A curva superior na Fig. 12-4 é calculada para a titulação de 10,00 mL de uma solução 0,100 M de uma base (B) com uma solução de HCl 0,100 M. A base é dibásica, com $\text{p}K_{b1} = 4{,}00$ e $\text{p}K_{b2} = 9{,}00$. A curva de titulação possui quebras razoavelmente fortes em ambos os pontos de equivalência, correspondendo às reações



$$B + H^+ \rightarrow BH^+$$



$$BH^+ + H^+ \rightarrow BH_2^{2+}$$

O volume de ácido no primeiro ponto de equivalência é 10,00 mL porque

$$\underbrace{(V_e\,(\text{mL}))(0{,}100\ \text{M})}_{\text{número de mmoles de HCl}} = \underbrace{(10{,}00\ \text{mL})(0{,}1000\ \text{M})}_{\text{número de mmoles de B}}$$

$$V_e = 10{,}00\ \text{mL}$$

O volume no segundo ponto de equivalência deve ser $2V_e$, porque a segunda reação requer exatamente o mesmo número de moles de HCl que a primeira reação.

O cálculo do pH em cada ponto ao longo da curva é muito semelhante ao ponto correspondente na titulação do composto monobásico. Vamos examinar do ponto A ao ponto E na Fig. 12-4.

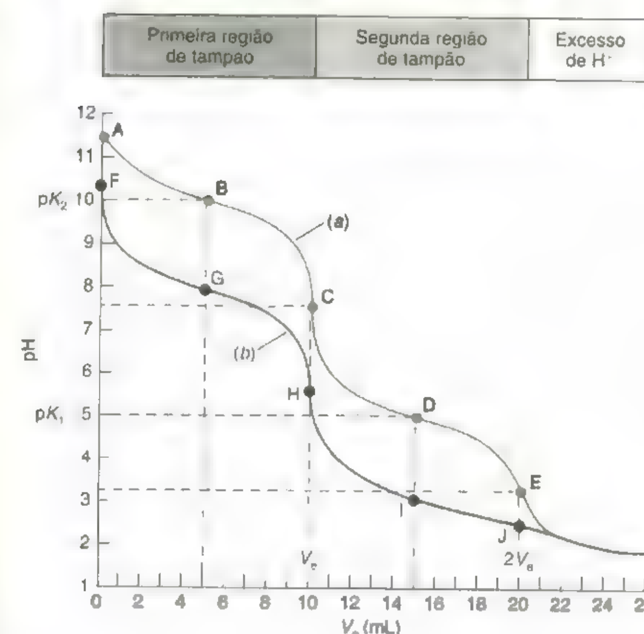
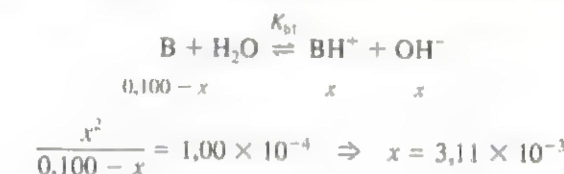


Fig. 12-4 (*a*) Titulação de 10,0 mL de uma solução 0,100 M de uma base ($\text{p}K_{b1} = 4{,}00$, $\text{p}K_{b2} = 9{,}00$) com uma solução 0,100 M de HCl. Os dois pontos de equivalência são C e E. Os pontos B e D são os pontos de meia neutralização, cujos valores de pH são iguais a $\text{p}K_{a2}$ e $\text{p}K_{a1}$, respectivamente. (*b*) Titulação de 10,0 mL de uma solução 0,100 M de nicotina ($\text{p}K_{b1} = 6{,}15$, $\text{p}K_{b2} = 10{,}85$) com uma solução 0,100 M de HCl. Não há inflexão para o segundo ponto de equivalência, J, porque o pH é muito baixo.

PONTO A

Antes de qualquer ácido ser adicionado, a solução contém apenas B, uma base fraca, cujo pH é regido pela reação



$$\underset{0{,}100-x}{B} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}00 \times 10^{-4} \Rightarrow x = 3{,}11 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} \Rightarrow \text{pH} = 11{,}49$$

PONTO B

Em qualquer ponto entre A (o ponto inicial) e C (o primeiro ponto de equivalência), temos um tampão contendo B e BH^+. O ponto B é metade do caminho para o ponto de equivalência, então $[B] = [BH^+]$. O pH é calculado a partir da equação de Henderson-Hasselbalch *para o ácido fraco*, BH^+, cuja constante de dissociação ácida é K_{a2} para o BH_2^{2+}. O valor de K_{a2} é $K_w/K_{b1} = 10^{-10{,}00}$.

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = 10{,}00 + \log 1 = 10{,}00$$

Então o pH no ponto B é exatamente $\text{p}K_{a2}$.

Para calcular o quociente $[B]/[BH^+]$ em qualquer ponto na região de tampão, basta encontrar em que fração do caminho do ponto A ao ponto C a titulação progrediu. Por exemplo, se $V_a = 1{,}5$ mL, então

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{8{,}5}{1{,}5}$$

porque são necessários 10,0 mL para atingir o ponto de equivalência e adicionamos apenas 1,5 mL. O pH em V_a = 1,5 mL é dado por

$$\text{pH} = 10{,}00 + \log\frac{8{,}5}{1{,}5} = 10{,}75$$

PONTO C

No primeiro ponto de equivalência, B *foi convertido em* BH^+, *o intermediário do ácido diprótico,* BH_2^{2+}. BH^+ *é ao mesmo tempo um ácido e uma base*. Conforme a Seção 11-1, sabemos que

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (12\text{-}3)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida de BH_2^{2+}.

A concentração formal de BH^+ é calculada considerando-se a diluição da solução original de B.

$$F = \underbrace{(0{,}100\ \text{M})}_{\text{Concentração inicial de B}}\ \underbrace{\left(\frac{10{,}0}{20{,}0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0{,}0500\ \text{M}$$

(10,0 = Volume inicial de B; 20,0 = Volume total da solução)

Colocando todos os números na Eq. 12-3, temos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5})(10^{-10})(0{,}0500) + (10^{-5})(10^{-14})}{10^{-5} + 0{,}0500}} = 3{,}16 \times 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7{,}50$$

Note que nesse exemplo pH = 1/2 ($pK_{a1} + pK_{a2}$).

O ponto C na Fig. 12-4 mostra onde a forma intermediária do ácido diprótico fica na curva de titulação. Este é o ponto menos tamponado na curva toda, porque o pH muda muito rapidamente se pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas. Existe o conceito errado de que a forma intermediária do ácido diprótico se comporta como um tampão quando, na verdade, ela é a *pior escolha* para um tampão.

PONTO D

Em qualquer ponto entre C e E, há um tampão contendo BH^+ (a base) e BH_2^{2+} (o ácido). Quando V_a = 15,0 mL, $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$ e

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = 5{,}00 + \log 1 = 5{,}00$$

Desafio Mostre que se V_a for 17,2 mL, a razão no termo logarítmico será

$$\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = \frac{20{,}0 - 17{,}2}{17{,}2 - 10{,}0} = \frac{2{,}8}{7{,}2}$$

PONTO E

O ponto E é o segundo ponto de equivalência, no qual a solução é formalmente a mesma que uma preparada dissolvendo-se BH_2Cl_2 em água. A concentração formal de BH_2^{2+} é

$$F = (0{,}100\ \text{M})\left(\frac{10{,}0}{30{,}0}\right) = 0{,}0333\ \text{M}$$

(10,0 = Volume original de B; 30,0 = Volume total da solução)

O pH é determinado pela reação de dissociação ácida do BH_2^{2+}.

$$\underset{F-x}{BH_2^{2+}} \rightleftharpoons \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{H^+} \qquad K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

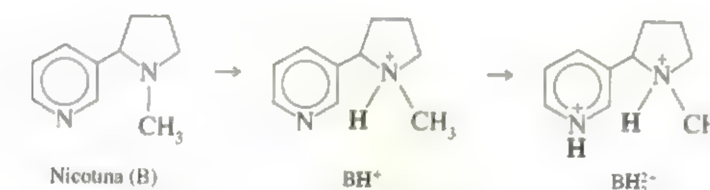
$$\frac{x^2}{0{,}0333 - x} = 1{,}0 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 5{,}72 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3{,}24$$

Acima do segundo ponto de equivalência (V_a > 20,0 mL), o pH da solução pode ser calculado a partir do volume de ácido forte adicionado à solução. Por exemplo, em V_a = 25,00 mL, há um excesso de 5,00 mL de solução de HCl 0,100 M em um volume total de 10,00 + 25,00 = 35,00 mL. O pH é encontrado escrevendo-se

$$[H^+] = (0{,}100\ \text{M})\left(\frac{5{,}00}{35{,}00}\right) = 1{,}43 \times 10^{-2}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 1{,}85$$

Pontos Finais Obscuros

As titulações de vários ácidos ou bases dipróticos mostram dois pontos finais claros, como na curva *a* na Fig. 12-4. Algumas titulações não mostram os dois pontos finais, como ilustrado pela curva b,* que é calculada para a titulação de 10,0 mL de uma solução de nicotina 0,100 M (pK_{b1} = 6,15, pK_{b2} = 10,85) com solução de HCl 0,100 M. As duas reações são



O segundo ponto de equivalência quase não é perceptível, porque BH_2^{2+} é também um ácido muito forte (ou, equivalentemente, BH^+ é uma base muito fraca). Como a acidez final da titulação é cerca de (pH ≲ 3), a aproximação de que todo HCl tenha reagido completamente com BH^+ para dar BH_2^{2+} não é verdadeira. Calcular o pH entre os pontos I e J requer o tratamento sistemático de equilíbrio. Ainda neste capítulo, descreveremos o cálculo da curva completa com uma planilha eletrônica.

Na titulação da ribonuclease no início deste capítulo, há uma mudança contínua no pH, sem pontos finais claros, porque a titulação de 29 grupos ocorre no intervalo de pH mostrado. A proximidade dos 29 pontos finais é tamanha, que resulta em uma subida aproximadamente uniforme. A curva pode ser analisada para encontrar os vários valores de pK_a, mas essa análise requer um computador, e os valores individuais de pK_a não serão determinados com muita precisão.

12-5 Encontrando o Ponto Final com um Eletrodo de pH

Titulações são normalmente efetuadas também para encontrar a quantidade de titulado presente ou para medir as suas constantes de equilíbrio. O Boxe 12-1 ilustra uma importante aplicação de titulações ácido-base em análises ambientais. Podemos obter a informação necessária para ambos os propósitos, monitorando o pH da solução enquanto a titulação é conduzida.

A Fig. 12-5 mostra um *titulador automático* no qual toda a operação é feita automaticamente. O titulante oriundo do frasco plástico na parte de trás é adicionado em pequenos incrementos por uma bomba, ao passo que o pH é medido pelos eletrodos imersos no bécher do titulado sobre o agitador magnético. (Vamos entender como este eletrodo funciona no Cap. 15.) O instrumento espera que o pH estabilize após cada adição, antes de adicionar o próximo incremento. O pH é exposto na tela, e o ponto final é calculado automaticamente encontrando-se a inclinação máxima na curva de titulação.

A parte superior da Fig. 12-6 mostra o resultado experimental para uma titulação manual do ácido fraco hexaprótico, H_6A, com NaOH. Como o composto é difícil de se purificar, apenas uma pequena quantidade estava disponível para titulação. Apenas 1,430 mg foi dissolvido em 1,00 mL de água e titulado com microlitros de uma solução de NaOH 0,06592 M, utilizando uma seringa Hamilton.

*Quando o pH é muito baixo ou muito alto, ou quando os valores de pK_a são muito próximos, os pontos finais não são muito claros.

Boxe 12-1 Alcalinidade e Acidez

Alcalinidade é definida como a capacidade da água natural de reagir com H^+ para atingir o pH 4,5, que é o segundo ponto de equivalência na titulação do carbonato (CO_3^{2-}) com H^+. Para uma boa aproximação, a alcalinidade é determinada por OH^-, CO_3^{2-} e HCO_3^-:

$$\text{alcalinidade} \approx [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Quando água cujo pH é maior do que 4,5 é titulada com ácido até pH 4,5 (medido com um medidor de pH), todos os OH^-, CO_3^{2-} e HCO_3^- terão reagido. Outras espécies básicas também reagem, mas OH^-, CO_3^{2-} e HCO_3^- responsabilizam-se pela maioria de alcalinidade na maior parte das amostras de água. A alcalinidade é normalmente expressa como milimoles de H^+ necessários para levar 1 L de água ao pH 4,5.

Alcalinidade e *dureza* (teor de Ca^{2+} e Mg^{2+} dissolvidos, Boxe 13-2) são características importantes da água de irrigação. Alcalinidade contendo $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ em excesso é chamada de "resíduo de carbonato de sódio". A água com resíduo de carbonato de sódio equivalente a ≥ 2,5 mmoles de H^+/L não é apropriada para irrigação. Resíduo de carbonato de sódio entre 1,25 e 2,5 mmoles de H^+/L é marginal, enquanto um contendo ≤ 1,25 mmoles de H^+/L é apropriado para irrigação.

Acidez de águas naturais refere-se ao conteúdo total de ácido que pode ser titulado a pH 8,3 com NaOH. Esse pH é o do segundo ponto de equivalência para a titulação do ácido carbônico (H_2CO_3) com OH^-. Todo ácido fraco que possa estar presente na água também será titulado nesse procedimento. A acidez é expressa como mmoles de OH^- necessários para levar 1 L de água ao pH 8,3.



Fig. 12-5 Titulador automático liberando titulante da garrafa na parte de trás do bécher de titulado sobre o agitador magnético. Os eletrodos imersos na solução do titulado monitoram o pH (ou concentrações de íons específicos) e mostram os resultados na tela durante a titulação. [Cortesia: Kyoto Electronics Manufacturing, EUA.]

A curva na Fig. 12-6 mostra duas quebras nítidas, próximas a 90 e 120 mL, as quais correspondem à titulação do *terceiro* e *quarto* prótons do H_6A.



$$H_4A^{2-} + OH^- \rightarrow H_3A^{3-} + H_2O \quad (\sim 90\ \mu L \text{ no ponto de equivalência})$$



$$H_3A^{3-} + OH^- \rightarrow H_2A^{4-} + H_2O \quad (\sim 120\ \mu L \text{ no ponto de equivalência})$$

Os dois primeiros e os dois últimos pontos de equivalência apresentam pontos finais irreconhecíveis, porque ocorrem em valores de pH que são ou muito baixos ou muito altos.

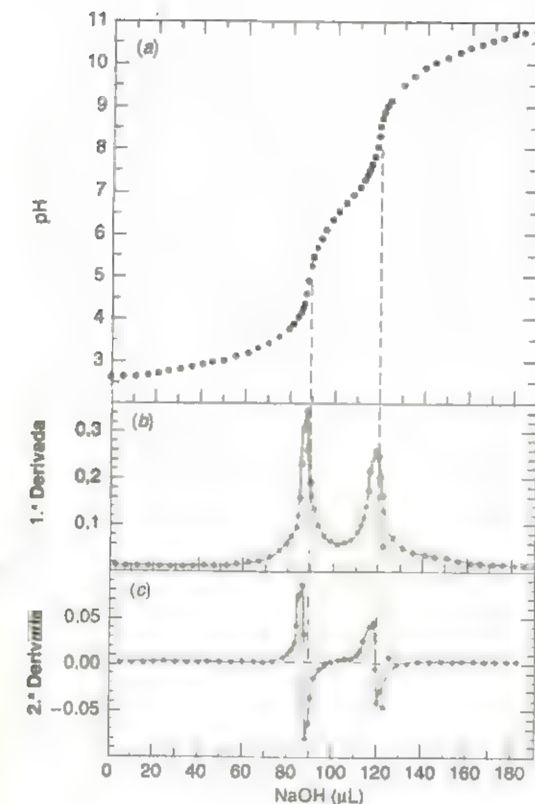


Fig. 12-6 (*a*) Pontos experimentais na titulação de 1,430 mg de laranja de xilenol, um ácido hexaprótico, dissolvido em 1,000 mL de solução 0,10 M aquosa de $NaNO_3$. O titulante foi uma solução 0,06592 M de NaOH. (*b*) A primeira derivada, $\Delta pH/\Delta V$, da curva de titulação. (*c*) A segunda derivada, $\Delta(\Delta pH/\Delta V)/\Delta V$, que é a derivada da curva média. As derivadas para o primeiro ponto final são calculadas na Tabela 12-3. Supõem-se os pontos finais como o ponto máximo na curva da primeira derivada e o cruzamento pelo 0 da segunda derivada.

Usando Derivadas para Encontrar o Ponto Final

O ponto final é considerado o ponto onde a inclinação (dpH/dV) da curva de titulação é máxima. A declividade (primeira derivada) exibida no meio da Fig. 12-6 foi calculada como mostra a Tabela 12-3. As duas primeiras colunas contêm os volumes experimentais e as medidas de pH. (O medidor de pH é preciso até o terceiro dígito, embora a exatidão termine na segunda casa decimal.) Para calcular a primeira derivada, é feita a média para cada par de volumes e o valor $\Delta pH/\Delta V$ é calculado. Aqui ΔpH é a mudança no pH entre leituras consecutivas e ΔV é a mudança no volume entre adições consecutivas. As duas últimas colunas da Tabela 12-3 e a porção inferior da Fig. 12-6 fornecem a segunda derivada, calculada de maneira análoga. O ponto final corresponde ao volume em que a segunda derivada é zero. A Fig. 12-7 permite-nos fazer uma boa estimativa dos volumes dos pontos finais.

Tabela 12-3 Cálculo da primeira e segunda derivadas para uma curva de titulação

		Primeira derivada		Segunda derivada	
μL NaOH	pH	μL	$\frac{\Delta pH}{\Delta \mu L}$	μL	$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta \mu L)}{\Delta \mu L}$
85,0	4,245				
		85,5	0,155		
86,0	4,400			86,0	0,0710
		86,5	0,226		
87,0	4,626			87,0	0,0810
		87,5	0,307		
88,0	4,933			88,0	0,0330
		88,5	0,340		
89,0	5,273			89,0	−0,0830
		89,5	0,257		
90,0	5,530			90,0	−0,0680
		90,5	0,189		
91,0	5,719			91,25	−0,0390
		92,0	0,130		
93,0	5,980				

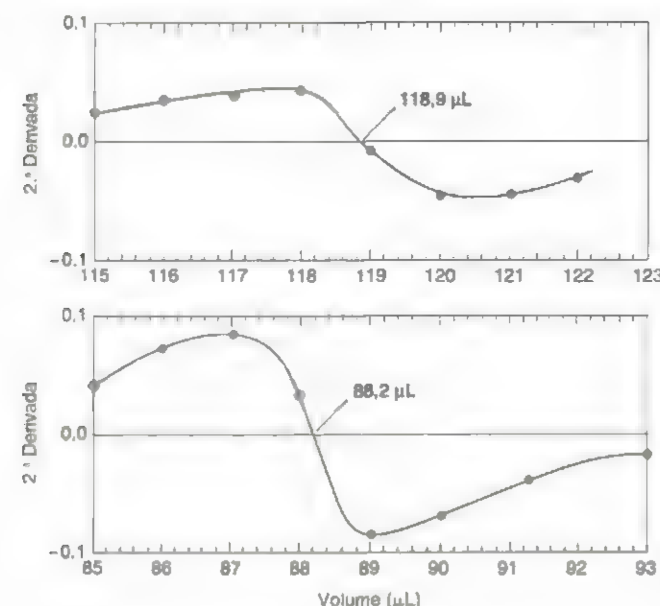


Fig. 12-7 Alargamento da região do ponto final na curva da segunda derivada mostrada na Fig. 12-6c.

EXEMPLO Cálculo das Derivadas de uma Curva de Titulação

Vamos ver como a primeira e a segunda derivadas na Tabela 12-3 são calculadas.

SOLUÇÃO O primeiro número na terceira coluna, 85,5, é a média dos dois primeiros volumes (85,0 e 86,0) na primeira coluna. A derivada $\Delta pH/\Delta V$ é calculada a partir dos primeiros dois valores de pH e dos dois primeiros volumes:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{4{,}400 - 4{,}245}{86{,}0 - 85{,}0} = 0{,}155$$

As coordenadas ($x = 85{,}5$; $y = 0{,}155$) são um ponto no gráfico da primeira derivada na Fig. 12-6.

A segunda derivada é calculada a partir da primeira derivada. A primeira entrada na quinta coluna da Tabela 12-3 é 86,0, que é a média de 85,5 e 86,5. A segunda derivada é

$$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} = \frac{0{,}226 - 0{,}155}{86{,}5 - 85{,}5} = 0{,}071$$

As coordenadas ($x = 86{,}0$; $y = 0{,}071$) são marcadas no gráfico da segunda derivada na parte inferior da Fig. 12-6. Esses cálculos são tediosos quando feitos a mão, mas triviais com uma planilha eletrônica.

Uso de um Gráfico de Gran para Encontrar o Ponto Final[1]

Um problema com o uso de derivadas para encontrar o ponto final é a grande dificuldade de obtenção dos dados da titulação perto do ponto final, porque o tamponamento é mínimo e a resposta do eletrodo é lenta. O **gráfico de Gran** é um método gráfico que nos permite usar dados anteriores ao ponto final (geralmente de 0,8 V_e ou 0,9 V_e acima de V_e) para localizar o ponto final.*

Considere a titulação de um ácido fraco, HA:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$

Será necessário incluir os coeficientes de atividade nessa discussão porque um eletrodo de pH responde à *atividade* do íon hidrogênio, e não à concentração.

*Um método relacionado utiliza dados do centro da curva de titulação (próximo ao ponto de equivalência) para deduzir V_e e K_a. Este método alternativo também permite a você deduzir a composição de uma mistura de ácidos monopróticos ou dipróticos com constantes de dissociação similar.[2]

Em qualquer ponto entre o ponto inicial e o ponto final da titulação, é usualmente uma boa aproximação dizer que cada mol de NaOH converte 1 mol de HA em 1 mol de A^-. Se titulamos V_a mL de HA (cuja concentração formal é F_a) com V_b mL de NaOH (cuja concentração formal é F_b), podemos escrever

$$[A^-] = \frac{\text{número de moles de } OH^- \text{ liberado}}{\text{volume total}} = \frac{V_bF_b}{V_b + V_a}$$

$$[HA] = \frac{\text{número de moles original de HA} - \text{número de moles de } OH^-}{\text{volume total}} = \frac{V_aF_a - V_bF_b}{V_a + V_b}$$

Substituindo esses valores de $[A^-]$ e [HA] na constante de equilíbrio, temos

$$K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}V_bF_b\gamma_{A^-}}{(V_aF_a - V_bF_b)\gamma_{HA}}$$

o qual pode ser rearrumado como

$$\underbrace{V_b[H^+]\gamma_{H^+}}_{10^{-pH}} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a \left(\frac{V_aF_a - V_bF_b}{F_b}\right) \qquad (12\text{-}4)$$

O termo na esquerda é $V_b \cdot 10^{-pH}$, porque $[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-pH}$. O termo entre parênteses na direita é

$$\frac{V_aF_a - V_bF_b}{F_b} = \frac{V_aF_a}{F_b} - V_b = V_e - V_b$$

A Eq. 12-4 pode, portanto, ser escrita na forma

$$\textit{Equação do gráfico de Gran:} \qquad V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) \qquad (12\text{-}5)$$

Um gráfico de $V_b \cdot 10^{-pH}$ *versus* V_b é chamado de *gráfico de Gran*. Se γ_{HA}/γ_{A^-} é constante, o gráfico é uma linha reta com uma inclinação de $-K_a\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$ e uma interseção de V_e na abscissa (o eixo x). Um gráfico de Gran para a titulação na Fig. 12-6 é mostrado na Fig. 12-8. Qualquer unidade pode ser usada para V_b, mas as mesmas unidades devem ser usadas em ambos os eixos. Na Fig. 12-8, V_b foi expressa em microlitros em ambos os eixos.

A vantagem de um gráfico de Gran reside na possibilidade de usarmos dados tirados antes do ponto final para encontrar o ponto final. A inclinação do gráfico de Gran nos possibilita encontrar o K_a. Embora derivemos a função de Gran para um ácido monoprótico, a mesma marcação ($V_b \cdot 10^{-pH}$ versus V_b) aplica-se a ácidos polipróticos (assim como H_6A na Fig. 12-6).

A função de Gran, $V_b \cdot 10^{-pH}$, na verdade, não chega a 0, porque 10^{-pH} nunca é 0. A curva pode ser extrapolada para encontrar V_e. A função não chega a 0 porque usamos a aproximação de que todo mol de OH^- gera 1 mol de A^-, o que não é verdadeiro quando V_b se aproxima de V_e. Apenas a porção linear do gráfico de Gran é usada.

Outra fonte de curvatura no gráfico de Gran é a mudança da força iônica, a qual causa variação em γ_{HA}/γ_{A^-}. Na Fig. 12-6, essa variação foi evitada pela manutenção da força iônica quase constante com $NaNO_3$. Mesmo sem a

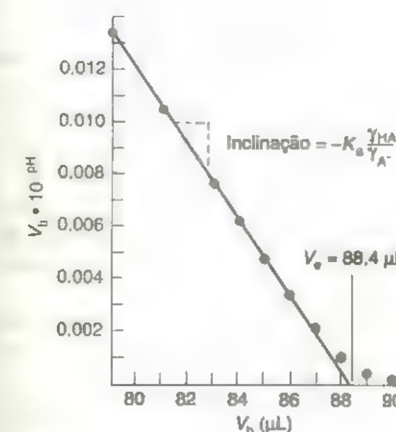


Fig. 12-8 Gráfico de Gran para o primeiro ponto de equivalência da Fig. 12-6. Esse gráfico fornece uma estimativa de V_e, que difere do que está na Fig. 12-7 em 0,2 μL (88,4 versus 88,2 μL). Os últimos 10-20% do volume anterior a V_e são usados normalmente para o gráfico de Gran.

adição de sal, os últimos 10% a 20% dos dados antes de V_e fornecem uma linha razoavelmente reta porque o valor de γ_{HA}/γ_{A^-} não varia muito.

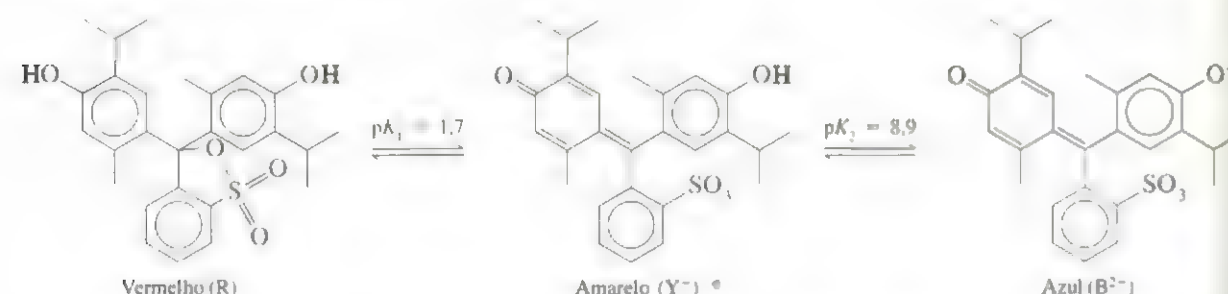
Desafio Mostre que, quando uma base fraca, B, é titulada com um ácido forte, a função de Gran apropriada é

$$V_a \cdot 10^{+pH} = \left(\frac{1}{K_a} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}\right)(V_e - V_a) \qquad (12\text{-}6)$$

onde V_a é o volume do ácido forte adicionado e K_a é a constante de dissociação ácida de HB^+. Um gráfico de $V_a \cdot 10^{+pH}$ versus V_a pode ser uma linha reta com uma inclinação de $-\gamma_B/(\gamma_{BH^+} K_a)$ e uma interseção de V_e no eixo V_a.

12-6 Encontrando o Ponto Final com Indicadores

Um **indicador** ácido-base é por si só um ácido ou uma base cujas várias espécies protonadas têm cores diferentes. Um exemplo é o azul de timol.



Abaixo de pH 1,7, a espécie predominante é vermelha; entre pH 1,7 e pH 8,9 a espécie predominante é amarela; e, acima de pH 8,9, a espécie predominante é azul (ver Prancha 4, encarte em cores). Para simplificar, designamos as três espécies R, Y^- e B^{2-}.

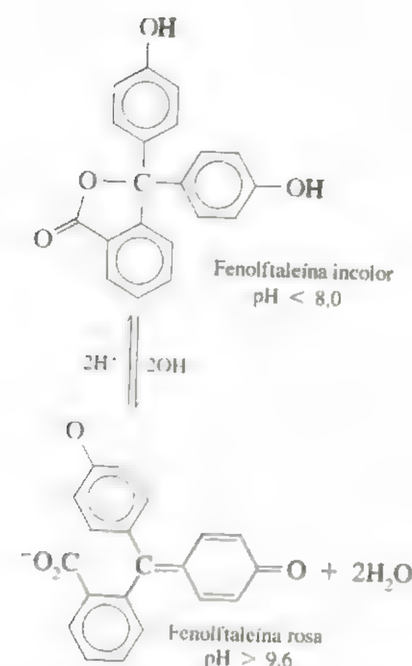
O equilíbrio entre R e Y^- pode ser escrito como

$$R \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Y^- + H^+ \qquad pH = pK_1 + \log\frac{[Y^-]}{[R]} \qquad (12\text{-}7)$$

pH	$[Y^-]:[R]$	Cor
0,7	1:10	vermelho
1,7	1:1	laranja
2,7	10:1	amarelo

Em pH = 1,7 (= pK_1), haverá uma mistura 1:1 das espécies amarela e vermelha, que aparecerá laranja. Como uma regra muito incipiente, podemos dizer que a solução aparecerá vermelha quando $[Y^-]/[R] \leq 1/10$ e amarela quando $[Y^-]/[R] \geq 10/1$. Da Eq. 12-7, podemos ver que a solução será vermelha quando $pH \approx pK_1 - 1$ e amarela quando $pH \approx pK_1 + 1$. Em tabelas de cores de indicadores, o azul de timol é listado como vermelho abaixo de pH 1,2 e amarelo acima de pH 2,8. Por comparação, os valores de pH preditos pela nossa regra são 0,7 e 2,7. Entre pH 1,2 e pH 2,8, o indicador exibe várias tonalidades de laranja. A faixa de pH (1,2 a 2,8) sobre a qual a cor muda é chamada de **faixa de transição**. Enquanto a maioria dos indicadores tem uma simples mudança de cor, o azul de timol sofre outra transição: do amarelo para o azul, entre o pH 8,0 e o pH 9,6. Nessa faixa, várias tonalidades de verde são observadas.

Um dos indicadores mais comuns é a fenolftaleína, normalmente usada por sua transição incolor ↔ rosa em pH 8,0-9,6.



As mudanças de cores de indicadores ácido-base formam a base da Demonstração 12-1. O Boxe 12-2 mostra como a absorção óptica pelo indicador nos permite medir o pH.

Escolhendo um Indicador

Uma curva de titulação para a qual o ponto de equivalência tem pH = 5,54 é mostrada na Fig. 12-9. Um indicador com uma mudança de cor próximo a esse valor de pH poderá ser usado na determinação do ponto final da titulação. Você pode ver na Fig. 12-9 que o pH cai acentuadamente (de 7 para 4) sobre um pequeno intervalo de volume. Portanto, qualquer indicador com a mudança de cor nesse intervalo de pH provê uma clara aproximação ao ponto de equivalência. Quanto mais perto do pH 5,54 a mudança de cor ocorrer, mais exato será o ponto final. A diferença entre o ponto final observado (mudança de cor) e o verdadeiro ponto de equivalência é chamada de **erro do indicador** (ou **erro de titulação**).

Se você esvaziar metade de um frasco de indicador em sua reação, você introduzirá um erro de indicador diferente. Como os indicadores são ácidos ou bases, eles reagem com o titulado ou com o titulante. Usamos indicadores sob a suposição de que o seu número de moles é desprezível com relação ao número de moles do titulado. Nunca use mais que algumas gotas de solução diluída de indicador.

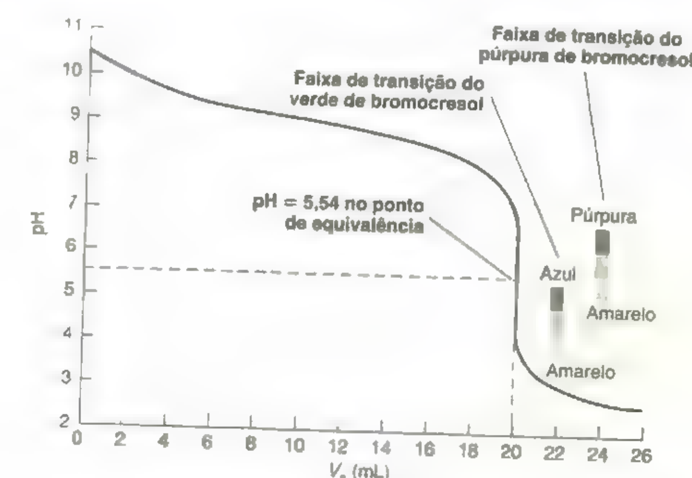
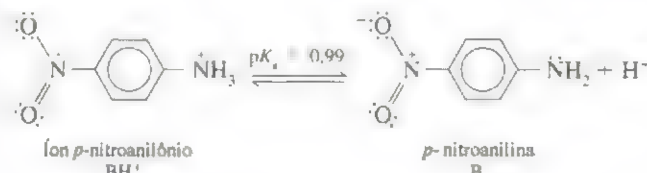


Fig. 12-9 Curva de titulação calculada para a reação de 100 mL de uma solução 0,0100 M de base (pK_b = 5,00) com uma solução 0,0500 M de HCl.

Boxe 12-2 Qual É o Significado de um pH Negativo?

Na década de 1930, Louis Hammett e seus alunos mediram as forças de muitos ácidos e bases fracos, utilizando uma base fraca como referência (B), como a *p*-nitroanilina ($pK_a = 0{,}99$), cuja força básica pode ser medida em solução aquosa.



Suponha que alguma *p*-nitroanilina e uma segunda base, C, são dissolvidas em um ácido forte, como uma solução 2 M de HCl. O pK_a do CH^+ pode ser medido em relação ao BH^+ escrevendo-se primeiro uma equação de Henderson-Hasselbalch para cada ácido:

$$pH = pK_a\,(\text{para } BH^+) + \log \frac{[B]\gamma_B}{[BH^+]\gamma_{BH^+}}$$

$$pH = pK_a\,(\text{para } CH^+) + \log \frac{[C]\gamma_C}{[CH^+]\gamma_{CH^+}}$$

Igualando as duas equações (porque há apenas um pH) temos

$$\underbrace{pK_a\,(\text{para } CH^+) - pK_a\,(\text{para } BH^+)}_{\Delta pK_a} = \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]} + \log \frac{\gamma_B \gamma_{CH^+}}{\gamma_C \gamma_{BH^+}}$$

Em solventes de constante dielétrica alta (Cap. 8, Nota 3), o segundo termo na direita é próximo de 0 porque a razão dos coeficientes de atividade é próxima da unidade. Desprezando este último termo, temos um resultado operacionalmente útil:

$$\Delta pK_a \approx \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]}$$

Isto é, se você tem uma maneira para encontrar as concentrações de B, BH^+, C e CH^+ e se você conhece o pK_a para o BH^+, você pode encontrar o pK_a para o CH^+.

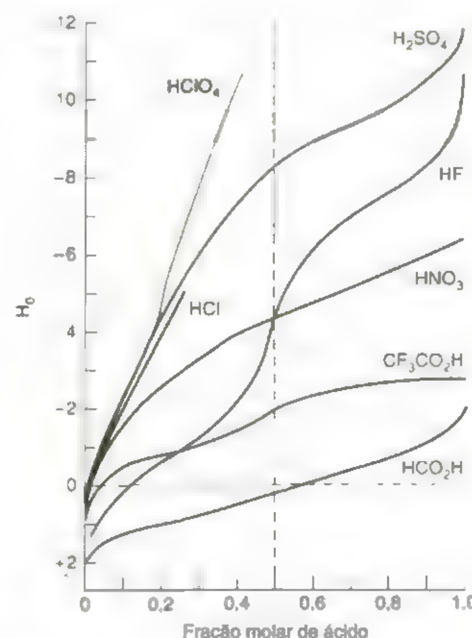
As concentrações podem ser medidas espectrofotometricamente ou por ressonância magnética nuclear,[4] e assim o pK_a para o CH^+ pode ser determinado. Assim, utilizando o CH^+ como referência, o pK_a para outro composto, DH^+, pode ser medido. Esse procedimento pode ser ampliado para medir sucessivamente as forças de bases fracas, mais fracas do que as que podem ser protonadas em água.

A acidez de um solvente que protona a base fraca, B, é chamada de **função de acidez de Hammett** (ver figura a seguir).

Para soluções aquosas diluídas, H_0 aproxima-se do pH. Para ácidos concentrados, H_0 é uma medida da força ácida. Quanto mais fraca for uma base, B, tanto mais forte deverá ser a acidez do solvente para protonar essa base.

Função da acidez de Hammett:

$$H_0 = pK_a\,(\text{para } BH^+) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$



Função de acidez de Hammett, H_0, para soluções aquosas de ácidos. [Dados de R. A. Cox and K. Yates, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2225, que é uma revisão de funções ácidas.]

Quando nos referimos a valores *negativos* de pH, usualmente nos referimos a valores de H_0. Por exemplo, quando medida por sua habilidade em protonar bases muito fracas, uma solução 8 M de $HClO_4$ tem um "pH" próximo de −4. A figura mostra que o $HClO_4$ é um ácido mais forte que outros ácidos minerais. Valores de H_0 para vários poderosos solventes ácidos são reproduzidos aqui.

Ácido	Nome	H_0
H_2SO_4 (100%)	ácido sulfúrico	−11,93
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	ácido sulfúrico fumegante (oleum)	−14,14
HSO_3F	ácido fluorossulfúrico	−15,07
HSO_3F + 10% SbF_5	"superácido"	−18,94
HSO_3F + 7% $SbF_5 \cdot 3SO_3$	—	−19,35

O pH dentro de vesículas microscópicas (compartimentos) dentro de células vivas pode ser estimado pela infusão de um indicador apropriado e depois pela medição do espectro do indicador dentro da vesícula.

Demonstração 12-1 Indicadores e a Acidez do CO_2

Este aqui é até engraçado.[3] Coloque 900 mL de água e uma barra agitadora magnética em cada um dos dois cilindros graduados de 1 L. Adicione 10 mL de solução 1 M de NH_3 em cada um. Então coloque 2 mL de uma solução de fenolftaleína em um cilindro e 2 mL de uma solução de azul de bromotimol em outro. Os dois indicadores terão as cores das suas espécies básicas.

Coloque alguns pedaços de gelo seco (CO_2 sólido) em cada cilindro. À medida que as bolhas de CO_2 atravessam cada cilindro, as soluções se tornam mais ácidas. Primeiro a cor rosa da fenolftaleína desaparece. Após algum tempo, o pH torna-se baixo o suficiente para que o azul de bromotimol mude do azul para a sua cor verde intermediária. O pH não fica suficientemente baixo para mudar o azul de bromotimol para a sua cor amarela.

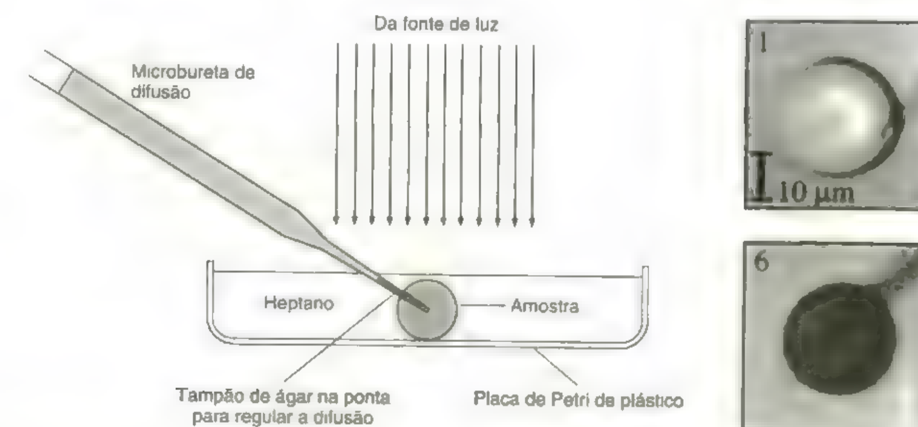
Adicione cerca de 20 mL de uma solução 6 M de HCl *no fundo* de cada cilindro, utilizando um longo tubo de plástico preso a um funil. Agite, então, cada solução por alguns segundos com o agitador magnético. Explique o que aconteceu. A seqüência de eventos é mostrada na Prancha 5 (ver encarte em cores).

Uma lista dos indicadores mais comuns é dada na Tabela 12-4. Vários dos indicadores podem ser úteis para a titulação na Fig. 12-9. Por exemplo, se for usado o púrpura de bromocresol, usaremos a mudança de cor de púrpura para amarelo como ponto final. O último traço de cor púrpura desaparecerá próximo ao pH 5,2, que é muito próximo do ponto de equivalência real na Fig. 12-9. Se o verde de bromocresol for usado como indicador, uma mudança de cor do azul para o verde (= amarelo + azul) marcará o ponto final (Boxe 12-3).

Em geral, *escolhemos um indicador cuja faixa de transição se sobreponha à parte de inflexão da curva de titulação o mais próximo possível*. A inflexão da curva de titulação próximo ao ponto de equivalência na Fig. 12-9 assegura que o erro do indicador causado pela não-coincidência do ponto final com o ponto de equivalência não seja muito grande. Por exemplo, se o ponto final do indicador for pH 6,4 (em vez de 5,54), o erro em V_e será apenas de 0,25% nesse caso particular. Você pode estimar o erro do indicador calculando que volume de titulante é necessário para alcançar o pH 6,4 em vez do pH 5,54.

Boxe 12-3 Recorde Mundial da Menor Titulação

A titulação de 29 fmoles (f = femto = 10^{-15}) de HNO_3 em uma gota de 1,9 pL (p = pico = 10^{-12}) de água sob uma camada de heptano em uma placa de Petri foi feita com uma precisão de 2%, utilizando uma solução de KOH liberada por difusão da ponta de um tubo capilar de 1 μm de diâmetro. O tampão de ágar na ponta da pipeta regula a difusão do titulante, resultando em uma taxa de liberação na ordem de fmol/s.[5] Uma mistura dos indicadores azul de bromotimol e púrpura de bromocresol, com uma transição distinta de amarelo para púrpura em pH 6,7, permitiu que o ponto final fosse observado por um microscópio valendo-se de uma câmera de vídeo. Íons metálicos em volumes de picolitros podem ser titulados com EDTA, utilizando indicadores ou eletrodos para localizar o ponto final.[6]



Titulação de femtolitros de amostras. Os quadros mostram uma grande gota de 8,7 pL antes e depois do ponto final, com uma microbureta fazendo contato no lado direito. [De M. Gratzl and C. Yi, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2085. Cortesia de M. Gratzl, Case Western Reserve University.]

Tabela 12-4 Indicadores mais comuns

Indicador	Faixa de transição (pH)	Cor ácida	Cor básica	Preparação
Violeta de metila	0,0–1,6	Amarelo	Violeta	0,05% pp em H_2O
Vermelho de cresol	0,2–1,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 26,2 mL de solução 0,01 M de NaOH Então adicione ~225 mL de H_2O
Azul de timol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 21,5 mL de solução 0,01 M de NaOH Então adicione ~225 mL de H_2O
Púrpura de cresol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 26,2 mL de solução 0,01 M de NaOH Então adicione ~225 mL de H_2O
Eritrosina, sal dissódico	2,2–3,6	Laranja	Vermelho	0,1% pp em H_2O
Alaranjado de metila	3,1–4,4	Vermelho	Amarelo	0,01% pp em H_2O
Vermelho do congo	3,0–5,0	Violeta	Vermelho	0,1% pp em H_2O
Alaranjado de etila	3,4–4,8	Vermelho	Amarelo	0,1% pp em H_2O
Verde de bromocresol	3,8–5,4	Amarelo	Azul	0,1 g em 14,3 mL de solução 0,01 M de NaOH Então adicione ~225 mL de H_2O
Vermelho de metila	4,8–6,0	Vermelho	Amarelo	0,02 g em 60 mL de etanol Então adicione 40 mL de H_2O
Vermelho de clorofenol	4,8–6,4	Amarelo	Vermelho	0,1 g em 23,6 mL de NaOH a 0,01 M Então adicione ~225 mL de H_2O
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	Amarelo	Púrpura	0,1 g em 18,5 mL de solução 0,01 M de NaOH Então adicione ~225 mL de H_2O
p-nitrofenol	5,6–7,6	Incolor	Amarelo	0,1% pp em H_2O
Litmus	5,0–8,0	Vermelho	Azul	0,1% pp em H_2O
Azul de bromotimol	6,0–7,6	Amarelo	Azul	0,1 g em 16,0 mL de solução de NaOH 0,01 M Então adicione ~225 mL de H_2O
Vermelho de fenol	6,4–8,0	Amarelo	Vermelho	0,1 g em 28,2 mL de solução de NaOH 0,01 M Então adicione ~225 mL de H_2O
Vermelho neutro	6,8–8,0	Vermelho	Amarelo	0,01 g em 50 mL de etanol Então adicione 50 mL de H_2O
Vermelho de cresol	7,2–8,8	Amarelo	Vermelho	Veja acima
α-naftolftaleína	7,3–8,7	Rosa	Verde	0,1 g em 50 mL de etanol Então adicione 50 mL de H_2O
Púrpura de cresol	7,6–9,2	Amarelo	Púrpura	Veja acima
Azul de timol	8,0–9,6	Amarelo	Azul	Veja acima
Fenolftaleína	8,0–9,6	Incolor	Vermelho	0,05 g em 50 mL de etanol Então adicione 50 mL de H_2O
Timolftaleína	8,3–10,5	Incolor	Azul	0,04 g em 50 mL de etanol Então adicione 50 mL de H_2O
Amarelo de alizarina	10,1–12,0	Amarelo	Vermelho-alaranjado	0,01% pp em H_2O
Nitramina	10,8–13,0	Incolor	Marron-alaranjado	0,1 g em 70 mL de etanol Então adicione 30 mL de H_2O
Tropaeolina O	11,1–12,7	Amarelo	Laranja	0,1% pp em H_2O

12-7 Notas Práticas

Os ácidos e bases listados na Tabela 12-5 podem ser obtidos em forma suficientemente pura para serem usados *como padrões primários*.[7] Note que o NaOH e o KOH não são padrões primários, porque o melhor reagente contém carbonato (da reação com o CO_2 atmosférico) e adsorve água. Soluções de NaOH e KOH devem ser padronizadas em

Tabela 12-5 Padrões primários

Compostos	Densidade (g/mL) para correções de flutuabilidade	Notas
ÁCIDOS		
$C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$ Hidrogenoftalato de potássio PM 204,233	1,64	O material comercial puro é secado a 105°C e usado para padronizar bases. A observação do ponto final utilizando fenolftaleína como indicador é satisfatória. $C_6H_4(CO_2H)(CO_2^-) + OH^- \rightarrow C_6H_4(CO_2^-)_2 + H_2O$
HCl Ácido clorídrico PM 36,461	—	O HCl e a água destilam como um *azeótropo* (uma mistura) cuja composição (~6 M) depende da pressão. A composição é tabulada como uma função da pressão durante a destilação. Veja o Problema 12-55 para mais informações.
$KH(IO_3)_2$ Hidrogenoiodato de potássio PM 389,912	—	Esse é um ácido forte, assim qualquer indicador com um ponto final entre ~5 e ~9 é adequado.
$C_6H_3(OH)(CO_2H)(SO_3K)$ · $C_6H_3(OH)(CO_2K)(SO_3K)$ Ácido sulfossalicílico, sal duplo PM 550,645	—	1 mol do ácido sulfossalicílico grau comercial é combinado com 0,75 mol de $KHCO_3$ grau reagente, recristalizado várias vezes em água e secado a 110°C para produzir o sal duplo com 3 íons K^+ e um H^+ titulável.[8] A fenolftaleína é usada como indicador para titulação com NaOH.
$H_3\overset{+}{N}SO_3^-$ Ácido sulfâmico PM 97,095	2,15	O ácido sulfâmico é um ácido forte com um próton ácido, assim qualquer indicador com um ponto final entre ~5 e ~9 é adequado.
BASES		
$H_2NC(CH_2OH)_3$ Tris(hidroximetil) aminometano (também chamado de tris ou tha) PM 121,136	1,33	O material comercial puro é secado a 100-103°C e titulado com um ácido forte. O ponto final é na faixa de pH 4,5-5. $H_2NC(CH_2OH)_3 + H^+ \rightarrow H_3\overset{+}{N}C(CH_2OH)_3$
HgO Óxido mercúrico PM 216,59	11,1	HgO puro é dissolvido em um grande excesso de I^- ou Br^-, em conseqüência 2 OH^- são liberados: $HgO + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$ A base é titulada usando um indicador para seu ponto final.
Na_2CO_3 Carbonato de sódio PM 105,989	2,53	O Na_2CO_3 com grau de padrão primário é encontrado comercialmente. Alternativamente, $NaHCO_3$ recristalizado pode ser aquecido por 1 h a 260-270°C para produzir Na_2CO_3 puro. O carbonato de sódio é titulado com ácido a um ponto final de pH 4-5. Bem próximo ao ponto final, a solução é aquecida à ebulição para expelir o CO_2.
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Bórax PM 381,367	1,73	O material recristalizado é secado em uma câmara contendo uma solução aquosa saturada com NaCl e sacarose. Esse procedimento fornece o decaidrato na forma pura.[9] O padrão é titulado com o ácido utilizando vermelho de metila como indicador. "$B_4O_7 \cdot 10H_2O^{2-}$" $+ 2H^+ \rightarrow 4B(OH)_3 + 5H_2O$

relação a um padrão primário. O hidrogenoftalato de potássio é o melhor entre os compostos mais convenientes para esse propósito. Soluções diluídas de NaOH para titulações são preparadas pela diluição de uma solução-estoque de NaOH 50% pp em água. O carbonato de sódio é relativamente insolúvel nessa solução-estoque e decanta no fundo do frasco.

Soluções alcalinas (por exemplo, solução de NaOH a 0,1 M) devem ser protegidas da atmosfera; caso contrário, absorvem CO_2:



$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^-$$

O CO_2 muda a concentração da base forte sobre um período de tempo e diminui a extensão da reação próximo ao ponto final na titulação de um ácido fraco. Se as soluções são mantidas em frascos de polietileno bem fechados, elas podem ser usadas por cerca de uma semana com pequena variação.

Soluções fortemente básicas atacam o vidro e são mais bem estocadas em frascos plásticos. Dessa maneira, soluções alcalinas não devem ficar na bureta mais tempo que o necessário. Ebulir uma solução de NaOH 0,01 M em um erlenmeyer por 1 h diminui a molaridade em 10%, devido à reação do OH^- com o vidro.[10]

12-8 Titulações em Solventes Não-aquosos

Existem três razões comuns para que escolhamos um solvente não-aquoso para uma titulação ácido-base:

1. Os reagentes ou produtos podem ser insolúveis em água.
2. Os reagentes ou produtos podem reagir com a água.
3. O titulado é um ácido ou uma base muito fraco para ser titulado em água.

Uma acentuada inflexão no ponto de equivalência em uma titulação pode ser observada apenas quando a constante de equilíbrio para a reação de titulação é grande. A Fig. 12-3 mostrou que um ácido titulado com $pK_a \geq 8$ não fornece um ponto final potenciométrico distinto quando titulado com OH^- em água. No entanto, um acentuado ponto final pode ser observado se o mesmo ácido for titulado em um solvente não-aquoso[11] com uma base que seja mais forte que OH^-.

O Efeito Nivelador

O ácido mais forte que pode existir em água é H_3O^+, *e a base mais forte é* OH^-. Se um ácido mais forte que H_3O^+ é dissolvido em água, ele protona H_2O para produzir H_3O^+. Se uma base mais forte que OH^- é dissolvida em água, ela desprotona H_2O para produzir OH^-. Por causa desse **efeito nivelador**, o $HClO_4$ e o HCl comportam-se como se tivessem a mesma força ácida; ambos são *nivelados* a H_3O^+:



$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Utilizando ácido acético como solvente, que é menos básico que H_2O, o $HClO_4$ e o HCl não são nivelados à mesma força:



$$\underset{\text{Solvente ácido acético}}{HClO_4 + CH_3CO_2H} \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + ClO_4^- \qquad K = 1,3 \times 10^{-5}$$



$$HCl + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + Cl^- \qquad K = 2,8 \times 10^{-9}$$

As constantes de equilíbrio mostram que o $HClO_4$ é um ácido mais forte que o HCl em ácido acético como solvente.

A Fig. 12-10 mostra uma curva de titulação para uma mistura de cinco ácidos titulados com solução de hidróxido de tetrabutilamônio 0,2 M em metilisobutilcetona como solvente. Este solvente não é protonado em grande extensão por nenhum dos ácidos. Vemos que o ácido perclórico é um ácido mais forte que o HCl nesse solvente.

Pergunta Onde é que você acha que o ponto final para o ácido $H_3O^+ClO_4^-$ aparecerá na Fig. 12-10?

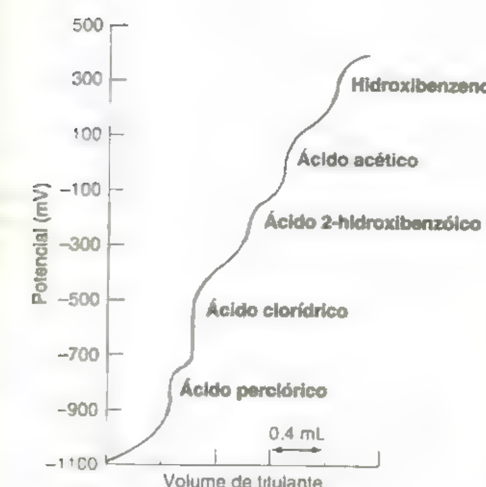


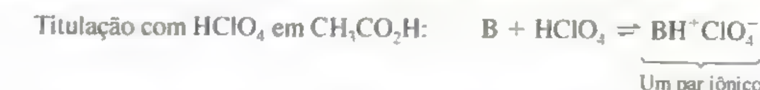
Fig. 12-10 A titulação de uma mistura de ácidos com hidróxido de tetrabutilamônio em metil isobutil cetona como solvente mostra que a ordem da força ácida é $HClO_4$ > HCl > ácido 2-hidroxibenzóico > ácido acético > hidroxibenzeno. As medidas foram feitas com um eletrodo de vidro e um eletrodo de platina como referência. A ordenada é proporcional ao pH, com aumento do pH à medida que o potencial se torna mais positivo. [D. B. Bruss and G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.* **1957**, 29, 232.]

Agora considere uma base (tal como a uréia, $(H_2N)_2C{=}O$, $K_b = 1,3 \times 10^{-14}$) que seja muito fraca para um ponto final distinto quando titulada com um ácido forte em água.



$$\text{Titulação com } HClO_4 \text{ em } H_2O: \qquad B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$$

A razão pela qual o ponto final não pode ser reconhecido é que a constante de equilíbrio para a reação de titulação não é suficientemente grande. Se for utilizado um ácido mais forte que H_3O^+, *a reação de titulação pode ter uma constante de equilíbrio suficientemente grande para dar um ponto final distinto.* Se a mesma base for dissolvida em ácido acético e titulada com solução de $HClO_4$ em ácido acético, pode ser observado um claro ponto final. A reação



$$\text{Titulação com } HClO_4 \text{ em } CH_3CO_2H: \qquad B + HClO_4 \rightleftharpoons \underbrace{BH^+ClO_4^-}_{\text{Um par iônico}}$$

poderá ter uma grande constante de equilíbrio, porque o $HClO_4$ é um ácido muito mais forte que o H_3O^+. (O produto nessa reação é escrito como um par iônico porque a constante dielétrica* do ácido acético é muito baixa para permitir que os íons se separem extensivamente.)

Química em Micelas

Uma grande quantidade da química sintética e química analítica de moléculas orgânicas apolares é conduzida em soluções aquosas com *micelas*, em vez de solventes orgânicos. A **micela** na Fig. 12-11 é um agregado de moléculas com grupos de cabeça iônica e longa cauda apolar. Tais moléculas são chamadas de **surfactantes**; um exemplo é o brometo de cetiltrimetilamônio:



Em concentrações muito baixas, as moléculas de surfactantes dissolvidas não estão associadas. Quando a concentração do surfactante excede a *concentração micelar crítica*, começa a ocorrer uma agregação espontânea entre as micelas. Moléculas de surfactante isoladas existem em equilíbrio com as micelas. O soluto orgânico apolar na Fig. 12-11 encontra um ambiente amigável dentro da micela, que se assemelha a uma bolsa de solvente orgânico apolar.

*A constante dielétrica é discutida na Nota 3 do Cap. 8.

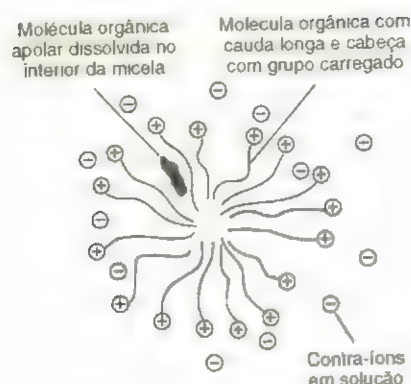
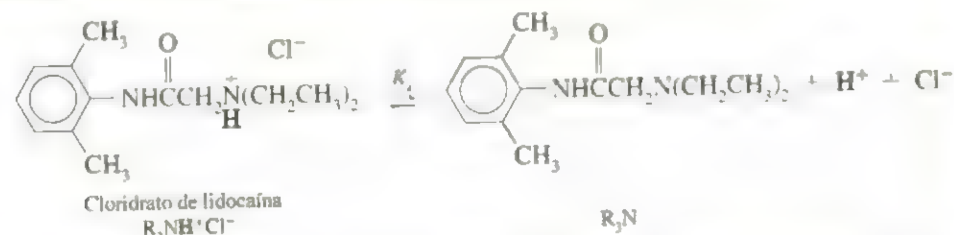


Fig. 12-11 Estrutura de uma micela formada quando moléculas iônicas com uma longa cauda apolar são agregadas em solução aquosa. O interior da micela assemelha-se a um solvente orgânico apolar, enquanto o grupo carregado externo interage fortemente com a água.

Considere a titulação do ácido muito fraco cloridrato de lidocaína com KOH em solução aquosa. Esse ácido é tão fraco que não fornece uma boa inflexão no ponto de equivalência da curva de titulação.



Quando o surfactante é adicionado à solução de R_3NH^+, ele promove a dissociação para $R_3N + H^+$ pela dissolução do apolar R_3N nas micelas. Ou seja, o surfactante aumenta K_a para esse ácido fraco. Quando se titula, assim, uma solução com KOH, ela fornece a curva superior na Fig. 12-12. A inflexão no ponto de equivalência não é muito forte, mas é reconhecível. Quando se adiciona tolueno à solução aquosa de micela, ocorre uma mistura de duas fases na qual o ponto final é mais acentuado, como mostra a curva inferior da Fig. 12-12.

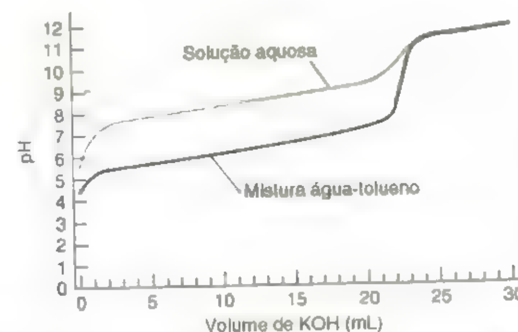


Fig. 12-12 Titulação de cloridrato de lidocaína em solução 1,25 mM de brometo de cetiltrimetilamônio, o qual forma micelas. A curva superior é para solução aquosa, e a curva inferior é para a mistura água-tolueno. [S. A. Trucker, V. L. Amszi, and W. E. Acree, Jr., *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 80.]

Você deverá estudar adaptações de procedimentos analíticos para substituir solventes orgânicos por surfactantes aquosos. Essa prática reduz o volume de resíduos perigosos que deverão ser descartados.

12-9 Calculando as Curvas de Titulação com Planilhas Eletrônicas

Este capítulo foi crítico para o desenvolvimento do seu entendimento da química que ocorre durante as titulações. No entanto, as aproximações que usamos têm valor limitado quando as concentrações são muito diluídas ou as constantes de equilíbrio não são muito grandes ou os valores de K_a são muito próximos, como os de uma proteína. Nesta seção desenvolveremos equações para lidar com titulações de uma maneira geral, mediante o uso de planilhas eletrônicas.[12] Você deverá entender os princípios bem o suficiente para derivar as equações para tratar futuros problemas que você vai encontrar.

Titulando um Ácido Fraco com uma Base Forte

Considere a titulação de um volume V_a do ácido HA (concentração inicial C_a) com um volume V_b de NaOH de concentração C_b. O balanço de carga para essa solução é

$$\text{Balanço de carga:}\quad [H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

e a concentração de Na^+ é exatamente

$$[Na^+] = \frac{C_bV_b}{V_a + V_b}$$

porque diluímos C_bV_b moles de NaOH a um volume total de $V_a + V_b$. Similarmente, a concentração formal do ácido fraco é

$$F_{HA} = [HA] + [A^-] = \frac{C_aV_a}{V_a + V_b}$$

porque diluímos C_aV_a moles de HA para um volume total de $V_a + V_b$.

Agora finalmente conseguiremos usar as equações de composição fracional do Cap. 11. A Eq. 11-18 nos diz que

$$[A^-] = \alpha_{A^-} \cdot F_{HA} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} \qquad (12\text{-}8)$$

onde $\alpha_{A^-} = K_a/([H^+] + K_a)$ e K_a é a constante de dissociação ácida de HA. Substituindo para $[Na^+]$ e $[A^-]$ no balanço de carga, temos

$$[H^+] + \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

que você pode rearrumar para a forma

$$\textit{Fração de titulação para ácido fraco por base forte:}\quad \phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \qquad (12\text{-}9)$$

Finalmente! A Eq. 12-9 é de fato útil. Ela relaciona o volume de titulante (V_b) ao pH e um grupo de constantes. A quantidade ϕ, que é o quociente C_bV_b/C_aV_a, é a fração do caminho para o ponto de equivalência, V_e. Quando $\phi = 1$, o volume da base adicionado, V_b, é igual a V_e. A Eq. 12-9 funciona de maneira inversa ao procedimento que você está acostumado a adotar, porque você precisa colocar o pH (à direita) para conseguir o volume (à esquerda). Deixe-me dizer isso novamente: *Colocamos em uma concentração de* H^+ *e obtemos o volume de titulante* que produz essa concentração.

$\phi = C_bV_b/C_aV_a$ é a fração do caminho para o ponto de equivalência:

ϕ	Volume de base
0,5	$V_b = 1/2V_e$
1	$V_b = V_e$
2	$V_b = 2V_e$



Ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico
MES, $pK_a = 6{,}15$

Vamos montar uma planilha eletrônica para usar a Eq. 12-9 e calcular a curva de titulação de 50,00 mL de uma solução do ácido fraco MES 0,02000 M com uma solução de NaOH 0,1000 M, mostrada na Fig. 12-2 e na Tabela 12-2. O volume de equivalência é $V_e = 10{,}00$ mL. Usamos as quantidades na Eq. 12-9 como se segue:

$$C_b = 0{,}1 \qquad [H^+] = 10^{-pH}$$

$$C_a = 0{,}02 \qquad [OH^-] = K_w/[H^+]$$

$$V_a = 50$$

$$K_a = 7{,}0_8 \times 10^{-7} \qquad \alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$K_w = 10^{-14}$$

$$\text{pH é a entrada} \qquad V_b = \frac{\phi C_a V_a}{C_b} \text{ é a saída}$$

A entrada para a planilha eletrônica na Fig. 12-13 é o pH na coluna B e o resultado é V_b na coluna G. A partir do pH, os valores de $[H^+]$, $[OH^-]$ e α_{A^-} são calculados nas colunas C, D e E. A Eq. 12-9 é usada na coluna F para encontrar a fração da titulação, ϕ. A partir desse valor, calculamos o volume de titulante, V_b, na coluna G.

Como sabemos com que valor de pH devemos entrar? O método da tentativa e erro nos permite encontrar o pH inicial, pela colocação de um pH e a observação de se V_b é positivo ou negativo. Em poucas tentativas, é fácil chegar ao pH no qual $V_b = 0$. Na Fig. 12-13, vemos que um pH de 3,00 é muito baixo, porque ϕ e V são negativos. Os valores de pH de entrada são espaçados tão próximo quanto você queira, por isso você tem que gerar uma curva de titulação lisa. Para ganhar espaço, mostramos apenas alguns pontos na Fig. 12-13, incluindo o ponto médio (pH 6,15 $\Rightarrow V_b = 5{,}00$ mL) e o ponto final (pH 9,18 $\Rightarrow V_b = 10{,}00$ mL). Essa planilha eletrônica reproduz a Tabela 12-2 sem aproximações, a não ser a de desprezar os coeficientes de atividade. Ela fornece resultados corretos iguais quando as aproximações usadas na Tabela 12-2 falham.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Titulação de ácido fraco com base forte						
2							
3	Cb =	pH	[H+]	[OH-]	Alpha(A-)	Phi	Vb (mL)
4	0.1	3.00	1.00E-03	1.00E-11	0.001	-0.049	-0.488
5	Ca =	3.93	1.17E-04	8.51E-11	0.006	0.000	0.001
6	0.02	4.00	1.00E-04	1.00E-10	0.007	0.002	0.020
7	Va =	5.00	1.00E-05	1.00E-09	0.066	0.066	0.656
8	50	6.15	7.08E-07	1.41E-08	0.500	0.500	5.000
9	Ka =	7.00	1.00E-07	1.00E-07	0.876	0.876	8.762
10	7.08E-07	8.00	1.00E-08	1.00E-06	0.986	0.986	9.861
11	Kw =	9.18	6.61E-10	1.51E-05	0.999	1.000	10.000
12	1.00E-14	10.00	1.00E-10	1.00E-04	1.000	1.006	10.059
13		11.00	1.00E-11	1.00E-03	1.000	1.061	10.606
14		12.00	1.00E-12	1.00E-02	1.000	1.667	16.667
15							
16	C4 = 10^-B4						
17	D4 = $A$12/C4						
18	E4 = $A$10/(C4+$A$10)						
19	F4 = (E4-(C4-D4)/$A$6)/(1+(C4-D4)/$A$4) [Equação 12-9]						
20	G4 = F4*$A$6*$A$8/$A$4						

Fig. 12-13 Planilha eletrônica que utiliza a Eq. 12-9 para calcular a curva de titulação para 50 mL do ácido fraco MES 0,02 M ($pK_a = 6{,}15$), tratado com NaOH 0,1 M. Suprimos o pH como entrada, e a planilha nos diz que volume de base é necessário para gerar esse pH.

Titulando um Ácido Fraco com uma Base Fraca

Consideremos agora a titulação de V_a mL do ácido HA (concentração inicial C_a) com V_b mL de uma base B cuja concentração é C_b. Considere que a constante de dissociação ácida de HA seja K_a e a constante de dissociação ácida do BH^+ seja K_{BH^+}. O balanço de carga é

$$\text{Balanço de carga:} \quad [H^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Como antes, podemos dizer que $[A^-] = \alpha_{A^-} \cdot F_{HA}$, onde $\alpha_{A^-} = K_a/([H^+] + K_a)$ e $F_{HA} = C_aV_a/(V_a + V_b)$.

Podemos escrever uma expressão análoga para $[BH^+]$, que é um ácido fraco monoprótico. Se o ácido for HA, usaremos a Eq. 11-17 para dizer

$$[HA] = \alpha_{HA}F_{HA} \qquad \alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

onde K_a se aplica ao ácido HA. Para o ácido fraco BH^+, escrevemos

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+} \cdot F_B \qquad \alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

onde a concentração formal da base é $F_B = C_bV_b/(V_a + V_b)$.

Substituindo para $[BH^+]$ e $[A^-]$ no balanço de carga temos

$$[H^+] + \frac{\alpha_{BH^+} \cdot C_bV_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

o qual pode ser rearranjado para o resultado útil

$$\textit{Fração de titulação para ácido fraco com base fraca:} \quad \phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \qquad (12\text{-}10)$$

A Eq. 12-10 para uma base fraca parece com a Eq. 12-9 para uma base forte, com exceção de que α_{BH^-} substitui 1 no denominador.

Mais Bobagens Úteis

A Tabela 12-6 nos dá muitos resultados úteis. As equações nessa tabela foram derivadas escrevendo-se um balanço de carga para a reação da titulação e substituindo-se as composições fracionais para várias concentrações. Para a titulação do ácido diprótico, H_2A, ϕ é a fração do caminho para o primeiro ponto de equivalência. Quando $\phi = 2$, estamos no segundo ponto de equivalência. Você não se surpreenderá quando $\phi = 0{,}5$, pH $\approx pK_1$, e quando $\phi = 1{,}5$, pH $\approx pK_2$. Quando $\phi = 1$, temos a forma intermediária de um ácido diprótico e pH $\approx 1/2$ $(pK_1 + pK_2)$.

Tabela 12-6 Equações de titulação para planilhas eletrônicas

CÁLCULO de ϕ

Titulando ácido forte com base forte

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulando ácido fraco (HA) com base forte

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulando base forte com ácido forte

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulando base fraca (B) com ácido forte

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulando ácido fraco (HA) com base fraca (B)

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulando base (B) com ácido fraco (HA)

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Tabela 12-6 Equações de titulação para planilhas eletrônicas (*continuação*)

Titulando H_2A com base forte ($\rightarrow \rightarrow A^{2-}$)

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{HA^-} + 2\alpha_{A^{2-}} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulando H_3A com base forte ($\rightarrow \rightarrow \rightarrow A^{3-}$)

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{H_2A^-} + 2\alpha_{HA^{2-}} + 3\alpha_{A^{3-}} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulando dibase B com ácido forte ($\rightarrow\rightarrow BH_2^{2+}$)

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulando tribase B com ácido forte ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow BH_3^{3+}$)

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + 3\alpha_{BH_3^{3+}} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

SÍMBOLOS
ϕ = fração do caminho para o primeiro ponto de equivalência
C_a = concentração inicial de ácido
C_b = concentração inicial de base
α = fração de dissociação do ácido ou fração de dissociação da base
V_a = volume de ácido
V_b = volume de base

CÁLCULO de α
Sistemas monopróticos

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad \alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}} \qquad \alpha_B = \frac{K_{BH^+}}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

SÍMBOLOS
K_a = constante de dissociação ácida de HA
K_{BH^+} = constante de dissociação ácida de BH^+ (= K_w/K_b)

Sistemas dipróticos

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{HA^-} = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{A^{2-}} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$\alpha_{BH_2^{2+}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_B = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

SÍMBOLOS
K_1 e K_2 para o ácido são as constantes de dissociação ácida do H_2A e do HA^-, respectivamente.
K_1 e K_2 para a base referem-se à constante de dissociação ácida do BH_2^{2+} e do BH^+, respectivamente: $K_1 = K_w/K_{b2}$; $K_2 = K_w/K_{b1}$

Sistemas tripróticos

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3} \qquad \alpha_{H_2A^-} = \frac{[H^+]^2K_1}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{[H^+]K_1K_2}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3} \qquad \alpha_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

Termos para Compreensão

efeito nivelador	faixa de transição	gráfico de Gran	micela
erro de indicador	função de acidez de Hammett	indicador	surfactante

Resumo

Equações chaves usadas para calcular curvas de titulação:

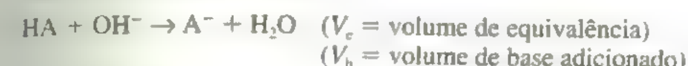
Titulação de ácido forte/base forte



$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

O pH é determinado pela concentração do excesso de H^+ ou OH^- que não reagiu

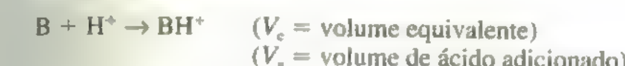
Ácido fraco titulado com OH⁻



$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ (V_e = volume de equivalência)
(V_b = volume de base adicionado)

$V_b = 0$: pH determinado por K_a ($HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$)
$0 < V_b < V_e$: $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$
$pH = pK_a$ quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$ (atividade desprezada)
Em V_e: pH regido por K_b ($A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$)
Após V_e: o pH é determinado pelo excesso de OH^-

Base fraca titulada com H⁺



$B + H^+ \rightarrow BH^+$ (V_e = volume equivalente)
(V_a = volume de ácido adicionado)

$V_a = 0$: pH determinado por K_b



($B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^-$)

$0 < V_a < V_e$: $pH = pK_{BH^+} + \log([B]/[BH^+])$
$pH = pK_{BH^+}$ quando $V_a = \frac{1}{2}V_e$
Em V_e: pH regido por K_{BH^+} ($BH^+ \overset{K_{BH^+}}{\rightleftharpoons} B + H^+$)
Após V_e: o pH é determinado pelo excesso de H^+

H_2A titulado com OH⁻



$$H_2A \xrightarrow{OH^-} HA^- \xrightarrow{OH^-} A^{2-}$$

Volumes equivalentes: $V_{e2} = 2V_{e1}$

$V_b = 0$: pH determinado por K_1 ($H_2A \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HA^-$)
$0 < V_b < V_{e1}$: $pH = pK_1 + \log([HA^-]/[H_2A])$
$pH = pK_1$ quando $V_b = \frac{1}{2}V_{e1}$

Em V_{e1}: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F' + K_1K_w}{K_1 + F'}}$

$\Rightarrow pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

F' = concentração formal de HA^-

$V_{e1} < V_b < V_{e2}$: $pH = pK_2 + \log([A^{2-}]/[HA^-])$
$pH = pK_2$ quando $V_b = \frac{3}{2}V_{e1}$
Em V_{e2}: pH regido por K_{b1}

($A^{2-} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} HA^- + OH^-$)

Após V_{e2}: o pH é determinado pelo excesso de OH^-

Procedimentos dos cálculos nos pontos de equivalência

Primeira derivada: $\Delta pH/\Delta V$ tem maior magnitude

Segunda derivada: $\Delta\left(\frac{\Delta pH}{\Delta V}\right)/\Delta V = 0$

Gráfico de Gran

plote $V_b \cdot 10^{-pH}$ versus V_b
interseção em $x = V_e$; curva $= -K_a\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$
K_a = constante de dissociação do ácido
γ = coeficiente de atividade

Escolhendo um indicador: A faixa de transição de cor deverá ter o pH em V_e. Preferivelmente, a mudança de cor deverá ocorrer inteiramente dentro da porção de inflexão da curva de titulação.

Exercícios

12-A. Calcule o pH em cada um dos pontos na titulação de 50,00 mL de uma solução de NaOH 0,0100 M com uma solução de HCl 0,100 M. Volumes de ácido adicionados: 0,00; 1,00; 3,00; 4,00; 4,50; 4,90; 4,99; 5,00; 5,01; 5,10; 5,50; 6,00; 8,00 e 10,00 mL. Faça um gráfico do pH versus o volume de HCl adicionado.

12-B. Calcule o pH nos seguintes pontos para a titulação de 50,0 mL de uma solução de ácido fórmico 0,0500 M com uma solução de KOH 0,0500 M. Os pontos para o cálculo são V_b = 0,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 45,0; 48,0; 49,0; 49,5; 50,0; 50,5; 51,0; 52,0; 55,0 e 60,0 mL. Trace um gráfico do pH versus V_b.

12-C. Calcule o pH em cada ponto listado para a titulação de 100,0 mL de uma solução de cocaína 0,100 M (Seção 10-4, $K_b = 2,6 \times 10^{-6}$) com uma solução de HNO_3 0,200 M. Os pontos para o cálculo são V_a = 0,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0 e 60,0 mL. Trace um gráfico do pH versus V_a.

12-D. Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução de ácido malônico 0,0500 M com uma solução de NaOH 0,100 M. Calcule o pH em cada ponto listado e esboce a curva de titulação: V_b = 0,0; 8,0; 12,5; 19,3; 25,0; 37,5; 50,0 e 56,3 mL.

12-E. Escreva as reações químicas (incluindo estrutura dos reagentes e produtos) que ocorrem quando o aminoácido histidina é titulado com ácido perclórico. (A histidina é uma molécula sem carga líquida.) Uma solução contendo 25,0 mL de uma solução 0,0500 M de histidina foi titulada com uma solução 0,0500 M de $HClO_4$. Calcule o pH nos seguintes valores de V_a = 0; 4,0; 12,5; 25,0; 26,0 e 50,0 mL.

12-F. Selecione indicadores da Tabela 12-4 que poderão ser utilizados para as titulações nas Figs. 12-1 e 12-2 e a curva na Fig. 12-3 com $pK_a = 8$. Selecione um indicador diferente para cada titulação e estabeleça que mudança de cor você usará como ponto final.

12-G. Quando 100,0 mL de uma solução de um ácido fraco foram titulados com uma solução de NaOH 0,09381 M, foram necessários 27,63 mL da solução de NaOH para atingir o ponto de equivalência. O pH no ponto de equivalência foi de 10,99. Qual foi o pH quando foram adicionados apenas 19,47 mL da solução de NaOH?

12-H. Uma solução 0,100 M de um ácido fraco HA foi titulada com uma solução de NaOH 0,100 M. O pH medido quando $V_b = 1/2\ V_e$ foi de 4,62. Usando corretamente os coeficientes de atividade, calcule o pK_a. O tamanho do ânion A^- é de 450 pm.

12-I. *Encontrando o ponto final a partir de medidas de pH.* Os pontos ao redor do segundo ponto final aparente na Fig. 12-6 estão listados na tabela a seguir.
(a) Prepare uma tabela análoga à Tabela 12-3, mostrando a primeira e a segunda derivadas. Plote ambas as derivadas em relação a V_b e localize o ponto final em cada gráfico.
(b) Prepare um gráfico de Gran análogo ao da Fig. 12-8. Utilize o método de mínimos quadrados para encontrar a melhor linha reta e encontre o ponto final. Você terá que utilizar seu senso crítico para escolher quais os pontos que pertencem à linha "reta".

V_b(μL)	pH	V_b(μL)	pH
107	6,921	117	7,878
110	7,117	118	8,090
113	7,359	119	8,343
114	7,457	120	8,591
115	7,569	121	8,794
116	7,705	122	8,952

12-J. *Erro de indicador.* Considere a titulação na Fig. 12-2 na qual o pH no ponto de equivalência na Tabela 12-2 é 9,18 em um volume de 10,00 mL.
(a) Suponha que você utilize a transição de amarelo para azul do indicador azul de timol para encontrar o ponto final. De acordo com a Tabela 12-4, o último traço de verde desaparece próximo ao pH 9,6. Que volume de base é necessário para atingir o pH 9,6? A diferença entre esse volume e 10 mL é o erro do indicador.
(b) Se você utilizar o vermelho de cresol com uma mudança de cor em pH 8,8, qual será o erro do indicador?

12-K. *Espectrofotometria com indicadores.*† Indicadores ácido-base são por si sós ácidos ou bases. Considere um indicador, HIn, que se dissocia de acordo com a equação



$$HIn \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + In^-$$

A absortividade molar, ε, é 2080 $M^{-1}\ cm^{-1}$ para HIn e 14200 $M^{-1}\ cm^{-1}$ para In^-, no comprimento de onda de 440 nm.
(a) Escreva a expressão que fornece a absorvância a 440 nm de uma solução contendo HIn na concentração de [HIn] e In^- na concentração de $[In^-]$. Suponha que o comprimento da célula é de 1,00 cm. Note que a absorvância é aditiva. A absorvância total é a soma das absorvâncias de todos os componentes.
(b) Uma solução contendo o indicador na concentração formal de $1{,}84 \times 10^{-4}$ M é ajustada ao pH 6,23 e exibe uma absorvância de 0,868 a 440 nm. Calcule o pK_a para esse indicador.

†Esse problema é baseado na lei de Beer, Seção 19-2.

Problemas

Titulação de Ácido Forte com Base Forte

12-1. Distinga os termos *ponto final* e *ponto de equivalência.*

12-2. Considere a titulação de 100,0 mL de uma solução de NaOH 0,100 M com uma solução de HBr 0,100 M. Encontre o pH nos seguintes volumes de ácido adicionados e faça um gráfico do pH versus V_a: V_a = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1 e 12 mL.

12-3. Por que uma curva de titulação (pH versus mililitros de titulante) possui uma mudança abrupta no ponto de equivalência?

Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

12-4. Esboce a aparência geral da curva da titulação de um ácido fraco com uma base forte. Explique (em palavras) que química rege o pH em cada uma das quatro regiões distintas da curva.

12-5. Por que não é prático titular um ácido ou uma base que seja muito fraco ou muito diluído?

12-6. Um ácido fraco HA (pK_a = 5,00) foi titulado com uma solução de KOH 1,00 M. A solução do ácido tinha um volume de 100,0 mL e uma molaridade de 0,100 M. Encontre o pH nos seguintes volumes adicionados de base e faça um gráfico de pH versus V_b: V_b = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1 e 12 mL.

12-7. Considere a titulação do ácido fraco HA com NaOH. Em qual fração do V_e teremos pH = $pK_a - 1$? Em qual fração do V_e teremos pH = $pK_a + 1$? Utilize esses dois pontos, mais V_b = 0, $1/2V_e$, V_e e $1{,}2V_e$, para esboçar a curva de titulação para a reação de 100 mL de uma solução de brometo de anilínio 0,100 M ("aminobenzeno · HBr") com uma solução de NaOH 0,100 M.

12-8. Qual é o pH no ponto de equivalência quando uma solução de ácido hidroxiacético 0,100 M é titulada com uma solução de KOH 0,0500 M?

12-9. Encontre a constante de equilíbrio para a reação do MES (Tabela 10-2) com NaOH.

12-10. Quando 22,63 mL de uma solução aquosa de NaOH são adicionados a 41,37 mL de água contendo 1,214 g de ácido ciclo-exilaminoetanossulfônico (PM 207,29, estrutura na Tabela 10-2), o pH resultante é de 9,24. Calcule a molaridade da solução de NaOH.

12-11. *Utilize corretamente o coeficiente de atividade* para calcular o pH após a titulação de 10,0 mL de uma solução de brometo de trimetilamônio 0,100 M com 4,0 mL de uma solução de NaOH 0,100 M.

Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

12-12. Esboce a aparência geral da curva para a titulação de uma base fraca com um ácido forte. Explique (em palavras) qual a química que rege o pH em cada uma das quatro regiões distintas da curva.

12-13. Por que o pH do ponto de equivalência é necessariamente abaixo de 7 quando uma base fraca é titulada com um ácido forte?

12-14. Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução 0,100 M de uma base fraca B (pK_b = 5,00) foi titulada com uma solução de $HClO_4$ 1,00 M. Encontre o pH nos seguintes volumes de ácido adicionados e faça um gráfico do pH versus V_a: V_a = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1 e 12 mL.

12-15. Em que ponto na titulação de uma base fraca com um ácido forte a capacidade tamponante máxima é atingida? Este é o ponto em que uma dada pequena adição de ácido causa uma variação mínima no pH.

12-16. Qual é a constante de equilíbrio para a reação entre benzilamina e HCl?

12-17. Uma solução contendo 50,0 mL de benzilamina 0,0319 M foi titulada com uma solução de HCl 0,0500 M. Calcule o pH nos seguintes volumes de ácido adicionados: V_a = 0; 12,0; $1/2V_e$; 30,0; V_e e 35,0 mL.

12-18. Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 50,00 mL de uma solução 0,100 M de NaCN com:
(a) 4,20 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,438 M
(b) 11,82 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,438 M
(c) Qual é o pH no ponto de equivalência com uma solução de $HClO_4$ 0,438 M?

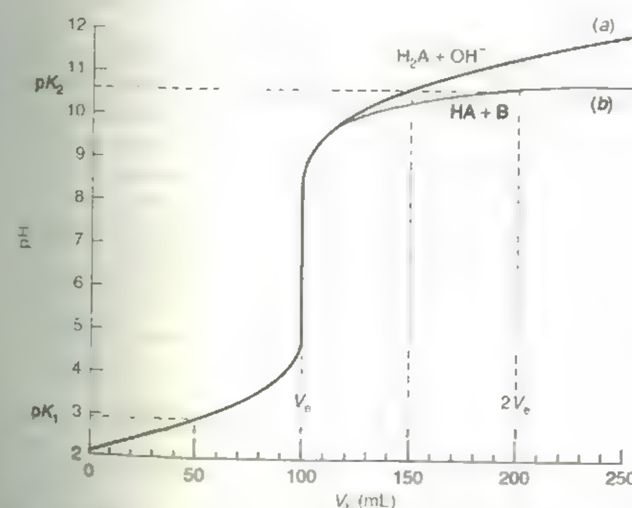
Titulações em Sistemas Dipróticos

12-19. Esboce a aparência geral da curva para a titulação de um ácido diprótico fraco com NaOH. Explique (com palavras) qual a química que rege o pH em cada região distinta da curva.

12-20. A página de abertura deste capítulo mostra a curva de titulação para uma enzima. A molécula está carregada positivamente, negativamente, ou está neutra em seu ponto isoiônico? Explique como você sabe disso.

12-21. A base Na^+A^-, cujo ânion é dibásico, foi titulada com HCl, dando a curva inferior na Fig. 12-4. O ponto H, o primeiro ponto de equivalência, é o ponto isoelétrico ou o ponto isoiô-nico?

12-22. A figura a seguir faz uma comparação entre a titulação de um ácido fraco monoprótico com uma base fraca monoprótica e a titulação de um ácido diprótico com uma base forte.
(a) Escreva a reação entre o ácido fraco e a base fraca e mostre que a constante de equilíbrio é $10^{7,78}$. Esse valor grande significa que a reação está "completa" após cada adição de reagente.
(b) Por que o pK_2 corta a curva superior em $3/2V_e$ e a curva inferior em $2V_e$? Na curva inferior, "pK_2" é pK_a para o ácido, BH^+.



(a) Titulação de 100 mL de uma solução 0,50 M de H_2A (pK_1 = 2,86, pK_2 = 10,64) com uma solução 0,050 M de NaOH. (*b*) Titulação de 100 mL de uma solução do ácido fraco HA (0,50 M, pK_a = 2,86) com uma solução da base fraca B (0,050 M, pK_b = 3,36).

12-23. O composto dibásico B (pK_{b1} = 4,00, pK_{b2} = 8,00) foi titulado com uma solução de HCl 1,00 M. A solução inicial de B estava a 0,100 M e tinha um volume de 100,0 mL. Encontre o pH nos seguintes volumes de ácido adicionado e faça um gráfico do pH versus V_a: V_a = 0; 1; 5; 9; 10; 11; 15; 19; 20 e 22 mL.

12-24. Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução 0,100 M de ácido diprótico H_2A (pK_1 = 4,00, pK_2 = 8,00) foi titulada com uma solução de NaOH 1,00 M. Encontre o pH nos seguintes volumes de base adicionados e faça um gráfico do pH versus V_b: V_b = 0; 1; 5; 9; 10; 11; 15; 19; 20 e 22 mL.

12-25. Calcule o pH em intervalos de 10,0 mL (de 0 a 100 mL) na titulação de 40,0 mL de uma solução 0,100 M de piperazina com uma solução 0,100 M de HCl. Faça um gráfico do pH versus V_a.

12-26. Calcule o pH quando 25,0 mL de uma solução 0,0200 M de 2-aminofenol são titulados com 10,9 mL de uma solução 0,0150 M de $HClO_4$.

12-27. Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,100 M de glicinato de sódio com uma solução 0,100 M de HCl.
(a) Calcule o pH no segundo ponto de equivalência.
(b) Mostre que nosso método de aproximação de cálculo fornece valores incorretos (fisicamente irracionais) de pH em V_a = 90,0 e V_a = 101,0 mL.

12-28. Uma solução contendo ácido glutâmico a 0,100 M (uma molécula sem carga líquida) foi titulada com uma solução 0,0250 M de RbOH.
(a) Desenhe as estruturas dos reagentes e dos produtos.
(b) Calcule o pH no primeiro ponto de equivalência.

12-29. Encontre o pH da solução quando uma solução 0,0100 M de tirosina é titulada até o ponto de equivalência com uma solução 0,00400 M de $HClO_4$.

12-30. Esse problema ocorre com o aminoácido cisteína, que abreviamos H_2C.
(a) Uma solução 0,0300 M foi preparada pela dissolução de cisteína dipotássica, K_2C, em água. Então 40,0 mL dessa solução foram titulados com uma solução 0,0600 M de $HClO_4$. Calcule o pH no primeiro ponto de equivalência.
(b) Calcule o quociente $[C^{2-}]/[HC^-]$ em uma solução 0,0500 M de brometo de cisteínio (o sal $H_3C^+Br^-$).

12-31. Quantos gramas de oxalato de potássio (PM 166,22) devem ser adicionados a 20,0 mL de uma solução 0,800 M de $HClO_4$ para dar um pH de 4,4 quando a solução é diluída a 500 mL?

12-32. Quando 5,00 mL de uma solução 0,1032 M de NaOH são adicionados a 0,1123 g de alanina (PM 89,094) em 100,0 mL de uma solução 0,10 M de KNO_3, o pH medido foi de 9,57. *Usando corretamente o coeficiente de atividade*, encontre o pK_2 para a alanina. Considere a força iônica da solução como sendo de 0,10 M e cada forma iônica da alanina como possuindo um coeficiente de atividade de 0,77.

Encontrando o Ponto Final com um Eletrodo de pH

12-33. Para que se usa um gráfico de Gran?

12-34. Os dados da titulação de 100,00 mL de uma solução de um ácido fraco por uma solução de NaOH são fornecidos a se-

guir. Encontre o ponto final preparando um gráfico de Gran, usando os últimos 10% do volume anterior ao V_e.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
0,00	4,14	20,75	6,09	22,70	6,70
1,31	4,30	21,01	6,14	22,76	6,74
2,34	4,44	21,10	6,15	22,80	6,78
3,91	4,61	21,13	6,16	22,85	6,82
5,93	4,79	21,20	6,17	22,91	6,86
7,90	4,95	21,30	6,19	22,97	6,92
11,35	5,19	21,41	6,22	23,01	6,98
13,46	5,35	21,51	6,25	23,11	7,11
15,50	5,50	21,61	6,27	23,17	7,20
16,92	5,63	21,77	6,32	23,21	7,30
18,00	5,71	21,93	6,37	23,30	7,49
18,35	5,77	22,10	6,42	23,32	7,74
18,95	5,82	22,27	6,48	23,40	8,30
19,43	5,89	22,37	6,53	23,46	9,21
19,93	5,95	22,48	6,58	23,55	9,86
20,48	6,04	22,57	6,63		

12-35. Prepare um gráfico da segunda derivada para encontrar o ponto final dos dados da titulação a seguir.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
10,679	7,643	10,725	6,222	10,750	4,444
10,696	7,447	10,729	5,402	10,765	4,227
10,713	7,091	10,733	4,993		
10,721	6,700	10,738	4,761		

Encontrando o Ponto Final com Indicadores

12-36. Explique a origem da regra que diz que a mudança de cor de um indicador ocorre em $pK_{HIn} \pm 1$.

12-37. Por que ocorre uma boa escolha de indicador quando ele muda de cor próximo ao ponto de equivalência em uma titulação?

12-38. Escreva a fórmula de um composto com um pK_a negativo.

12-39. Considere a titulação na Fig. 12-2, para a qual o pH no ponto de equivalência é calculado como sendo 9,18. Se o azul de timol é usado como indicador, que cor será observada durante a maior parte da titulação antes do ponto de equivalência? E no ponto de equivalência? E após o ponto de equivalência?

12-40. Que cor você espera observar para o indicador púrpura de cresol (Tabela 12-4) nos seguintes valores de pH?

(a) 1,0 **(b)** 2,0 **(c)** 3,0

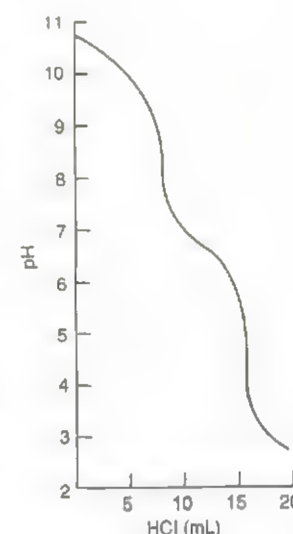
12-41. O vermelho de cresol possui duas faixas de transição listadas na Tabela 12-4. Que cor você espera que ele tenha nos seguintes valores de pH?

(a) 0 **(b)** 1 **(c)** 6 **(d)** 9

12-42. O indicador verde de bromocresol, com uma faixa de transição de pH 3,8–5,4, sempre pode ser usado na titulação de um ácido fraco com uma base forte?

12-43. **(a)** Qual é o pH no ponto de equivalência quando uma solução 0,0300 M de NaF é titulada com uma solução 0,0600 M de $HClO_4$?
(b) Por que provavelmente não podemos utilizar um indicador para indicar o ponto final dessa titulação?

12-44. Uma curva de titulação para uma solução de Na_2CO_3 titulado com uma solução de HCl é mostrada a seguir. Suponha que tanto a fenolftaleína quanto o verde de bromocresol estão presentes na solução de titulação. Estabeleça que cores você espera observar após os seguintes volumes adicionados de HCl.
(a) 2 mL **(b)** 10 mL **(c)** 19 mL



12-45. Na determinação Kjeldahl de nitrogênio (Reações 7-3 até 7-5), o produto final é uma solução do íon NH_4^+ em solução de HCl. É necessário titular o HCl sem titular o íon NH_4^+.
(a) Calcule o pH de uma solução 0,010 M de NH_4Cl puro.
(b) Selecione um indicador que lhe permita titular o HCl mas não o NH_4^+.

12-46. Uma amostra de 10,231 g de um limpa-vidros contendo amônia foi diluída com 39,466 g de água. Então 4,373 g desta solução foram titulados com 14,22 mL de uma solução 0,1063 M de HCl para atingir o ponto final com verde de bromocresol como indicador. Encontre a porcentagem em peso de NH_3 (PM 17,031) no limpa-vidros.

12-47. *Microbureta de difusão.* Como descrito no Boxe 12-3, um tubo capilar com uma ponta fina e contendo um tampão poroso em sua saída libera titulante em uma pequeníssima taxa bem-definida. Para o capilar mostrado a seguir, a taxa de liberação do titulante é



$$\text{taxa (mol/s)} = D_m[T]r \text{ tg } \theta$$

onde D_m é o coeficiente de difusão do reagente no tampão do capilar (que é quase o mesmo que o coeficiente de difusão na solução livre). [T] é a concentração do titulante no capilar, r é o raio da abertura do capilar (= metade do diâmetro, d) e θ é o ângulo cônico definido no diagrama.[5] Para o titulante KOH, o coeficiente de difusão é $2,0 \times 10^{-9}$ m²/s. Encontre a taxa de liberação (fmol/s) para uma solução 0,020 M de KOH de uma microbureta com $r = 0,40$ μm e $\theta = 3,0°$. Expresse a taxa de liberação do titulante dessa bureta em microlitros por *ano*.

Notas Práticas

12-48. Dê a fórmula e o nome de um padrão primário usado para padronizar **(a)** HCl e **(b)** NaOH.

12-49. O que é mais exato: usar um padrão primário com uma massa equivalente alta (a massa requerida para prover ou consumir 1 mol de H^+) ou um com uma baixa massa equivalente?

12-50. Explique por que se usa o hidrogenoftalato de potássio para padronizar uma solução de NaOH.

12-51. Uma solução foi preparada a partir de 1,023 g do padrão primário tris (Tabela 12-5) mais 99,367 g de água; 4,963 g dessa solução foram titulados com 5,262 g de uma solução aquosa de HNO_3 para atingir o ponto final utilizando o vermelho de metila como indicador. Calcule a concentração da solução de HNO_3 (expressa em mol de HNO_3/kg de solução).

12-52. A balança diz que você pesou 1,023 g de tris para padronizar uma solução de HCl. Usando a correção de flutuabilidade na Seção 2-3 e a densidade na Tabela 12-5, quantos gramas você realmente pesou? O volume de HCl necessário para reagir com o tris foi 28,37 mL. A correção de flutuabilidade introduz um erro aleatório ou sistemático na molaridade calculada do HCl? Qual é a magnitude do erro expressa como uma percentagem? A molaridade calculada do HCl é maior ou menor que a molaridade real?

12-53. Uma solução foi preparada dissolvendo-se 0,1947 g de HgO (Tabela 12-5) em 20 mL de água contendo 4 g de KBr. Sua titulação com HCl necessitou de 17,98 mL para atingir o ponto final utilizando fenolftaleína como indicador. Calcule a molaridade da solução de HCl.

12-54. Quantos gramas de hidrogenoftalato de potássio devem ser pesados em um frasco para padronizar uma solução ~0,05 M de NaOH se você quer usar ~30 mL da base para a titulação?

12-55. A constante de ebulição do HCl aquoso pode ser usada como um padrão primário para titulações ácido-base. Quando uma solução de HCl ~20% pp (PM 36,461) é destilada, a composição do destilado varia de uma maneira regular com a pressão barométrica:

P (torr)	HCl[a] (g/100 g de solução)
770	20,196
760	20,220
750	20,244
740	20,268
730	20,292

[a] A composição do destilado é de C. W. Foulk and M. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1223, com números corrigidos para os valores atuais de pesos atômicos.

Suponha que a constante de ebulição do HCl foi coletada a uma pressão de 746 torr.
(a) Faça um gráfico dos dados da tabela para encontrar a porcentagem em peso do HCl coletado a 746 torr.
(b) Que massa de destilado (pesado no ar, usando pesos cuja densidade é 8,0 g/mL) deve ser dissolvida em 1,0000 L para resultar em uma solução 0,10000 M de HCl? A densidade do destilado sobre a faixa total na tabela é próxima a 1,096 g/mL. Você precisará dessa densidade para mudar a massa medida no vácuo para a massa medida no ar. Veja a Seção 2-3 para as correções de flutuabilidade.

12-56. O que se quer dizer com efeito nivelador?

12-57. Considerando os valores de pK_a a seguir,[13] explique por que soluções diluídas de metóxido de sódio ($NaOCH_3$) e etóxido de sódio ($NaOCH_2CH_3$) são niveladas à mesma força básica em solução aquosa. Escreva as reações químicas que ocorrem quando essas bases são adicionadas à água.


$CH_3OH \quad pK_a = 15,54 \qquad CH_3CH_2OH \quad pK_a = 16,0$


$HOH \quad pK_a = 15,74 \text{ (para } K_a = [H^+][OH^-]/[H_2O])$

12-58. A base B é muito fraca para ser titulada em solução aquosa.
(a) Que solvente, piridina ou ácido acético, deve ser mais apropriado para a titulação de B com $HClO_4$? Por quê?
(b) Que solvente deve ser mais apropriado para a titulação de um ácido muito fraco com hidróxido de tetrametilamônio? Por quê?

12-59. Explique por que o amideto de sódio ($NaNH_2$) e o fenil lítio (C_6H_5Li) são nivelados à mesma força básica em solução aquosa. Escreva as reações químicas que ocorrem quando eles são adicionados à água.

12-60. Por que um surfactante melhora a inflexão do ponto final na titulação na Fig. 12-12?

Cálculo de Curvas de Titulação com Planilhas Eletrônicas

12-61. Derive a equação seguinte análoga às da Tabela 12-6 para a titulação de uma solução de hidrogenioftalato de potássio (K^+HP^-) com uma solução de NaOH:

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{HP^-} + 2\alpha_{P^{2-}} - 1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

12-62. *Efeito do pK_a na titulação de um ácido fraco com uma base forte.* Utilize a Eq. 12-9 com uma planilha eletrônica como a mostrada na Fig. 12-13 para calcular e plotar a família de curvas do lado esquerdo da Fig. 12-3. Para um ácido forte, escolha um K_a grande, como $K_a = 10^2$ ou $pK_a = -2$.

12-63. *Efeito da concentração na titulação de um ácido fraco com uma base forte.* Use sua planilha eletrônica do problema anterior para preparar uma família de curvas de titulação para $pK_a = 6$, com as seguintes combinações de concentração: **(a)** $C_a = 20$ mM, $C_b = 100$ mM; **(b)** $C_a = 2$ mM, $C_b = 10$ mM; **(c)** $C_a = 0,2$ mM, $C_b = 1$ mM.

12-64. *Efeito do pK_b na titulação de uma base fraca com um ácido forte.* Utilizando a equação apropriada na Tabela 12-6, prepare uma planilha eletrônica para calcular e plotar uma família de curvas análogas à da parte esquerda da Fig. 12-3 para a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de B (pK_b = −2,00; 2,00; 5,00; 8,00 e 10,00) com uma solução 0,100 M de HCl. (O valor de pK_b = −2,00 representa uma base forte.) Na expressão para α_{BH^+}, $K_{BH^+} = K_w/K_b$.

12-65. *Titulando um ácido fraco com uma base fraca.*
(a) Utilize uma planilha eletrônica para preparar uma família de gráficos para a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de HA (pK_a = 4,00) com uma solução 0,100 M de B (pK_b = 3,00; 6,00 e 9,00).
(b) Escreva as reações ácido-base que ocorrem quando ácido acético e benzoato de sódio (o sal do ácido benzóico) são misturados, e encontre a constante de equilíbrio para a reação. Encontre o pH de uma solução preparada pela mistura de 212 mL de uma solução 0,200 M de ácido acético com 325 mL de uma solução 0,0500 M de benzoato de sódio.

12-66. *Titulando um ácido diprótico com uma base forte.* Use uma planilha eletrônica para preparar uma família de gráficos para a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de H_2A com uma solução 0,100 M de NaOH. Considere os seguintes casos:
(a) pK_1 = 4,00, pK_2 = 8,00
(b) pK_1 = 4,00, pK_2 = 6,00
(c) pK_1 = 4,00, pK_2 = 5,00

12-67. *Titulando nicotina com ácido forte.* Prepare uma planilha eletrônica para reproduzir a curva inferior na Fig. 12-4.

12-68. *Titulando um ácido triprótico com uma base forte.* Prepare uma planilha eletrônica para fazer um gráfico da titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de histidina · 2HCl com uma solução 0,100 M de NaOH. Trate a histidina · 2HCl com a equação de ácido triprótico na Tabela 12-6.

12-69. *Um sistema tetraprótico.* Escreva uma equação para a titulação de uma base tetrabásica com um ácido forte ($B + H^+ \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow BH_4^{4+}$). Você pode fazer isso examinando a Tabela 12-6 ou você pode derivá-la do balanço de carga para a reação da titulação. Utilize uma planilha eletrônica para fazer um gráfico da titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de pirofosfato de sódio ($Na_4P_2O_7$) com uma solução 0,100 M de $HClO_4$. O pirofosfato é o ânion do ácido pirofosfórico.

Juntando as Peças

Os problemas que se seguem baseiam-se na lei de Beer para a absorção da luz, analisados na Seção 19-2.

12-70. As propriedades espectrofotométricas de um indicador em particular são dadas a seguir:

$$\mathrm{HIn} \underset{}{\overset{pK_a = 7{,}95}{\rightleftharpoons}} \mathrm{In^-} + \mathrm{H^+}$$

HIn	In⁻
$\lambda_{máx}$ = 395 nm	$\lambda_{máx}$ = 604 nm
ϵ_{395} = 1,80 × 10^4 M^{-1} cm^{-1}	ϵ_{604} = 4,97 × 10^4 M^{-1} cm^{-1}
ϵ_{604} = 0	

Uma solução com um volume de 20,0 mL contendo o indicador a 1,40 × 10^{-5} M mais o ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico a 0,0500 M foi tratada com 20,0 mL de uma solução aquosa de KOH. A solução resultante tem uma absorvância a 604 nm de 0,118 em uma célula de 1,00 cm. Calcule a molaridade da solução de KOH.

12-71. Um certo indicador ácido-base existe em três formas coloridas:

$$\mathrm{H_2In} \overset{pK_1 = 1{,}00}{\rightleftharpoons} \mathrm{HIn^-} \overset{pK_2 = 7{,}95}{\rightleftharpoons} \mathrm{In^{2-}}$$

H_2In	HIn^-	In^{2-}
$\lambda_{máx}$ = 520 nm	$\lambda_{máx}$ = 435 nm	$\lambda_{máx}$ = 572 nm
ϵ_{520} = 5,00 × 10^4	ϵ_{435} = 1,80 × 10^4	ϵ_{572} = 4,97 × 10^4 M^{-1} cm^{-1}
Vermelho	Amarelo	Vermelho
ϵ_{435} = 1,67 × 10^4	ϵ_{520} = 2,13 × 10^3	ϵ_{520} = 2,50 × 10^4
ϵ_{572} = 2,03 × 10^4	ϵ_{572} = 2,00 × 10^2	ϵ_{435} = 1,15 × 10^4

Uma solução contendo 10,0 mL do indicador a 5,00 × 10^{-4} M foi misturada com 90,0 mL de uma solução-tampão fosfato 0.1 M (pH 7,50). Calcule a absorvância dessa solução a 435 nm em uma célula de 1,00 cm.

Notas e Referências

1. Uma discussão mais extensa do uso e das aplicações do gráfico de Gran pode ser encontrada em G. Gran, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 111; F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 375; e L. M. Schwartz, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 879. Este último artigo utiliza uma planilha eletrônica para encontrar a incerteza no volume equivalente e para detectar erros sistemáticos. Para lidar com esses casos em que o gráfico de Gran produz linhas curvas em vez de linhas retas, veja L. M. Schwartz, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 947.

2. G. Papanastasiou and I. Ziogas, *Talanta* **1995**, *42*, 827.

3. Fascinantes demonstrações de indicador usando um indicador universal (uma mistura com várias mudanças de cor) são descritas em J. T. Riley, *J. Chem. Ed.* **1977**, 54, 29.

4. D. Fărcasiu and A. Ghenciu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10901.

5. C. Yi and M. Gratzl, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1976.

6. C. Yi, D. Huang, and M. Gratzl, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1580; H. Xie and M. Gratzl, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3665.

7. Instruções para purificação e uso de padrões primários podem ser encontradas nos seguintes livros: J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook* (New York: McGraw-Hill, 1995), pp. 3-28-3-30; J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. (Essex: Longman, 1978), pp. 296-306; I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, Vol. 2 (New York: Wiley-Interscience, 1947).

8. Instruções para o duplo sal do ácido sulfossalicílico na Tabela 12-5 são dadas por R. A. Butler and R. G. Bates, *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 1669.

9. O bórax perde água de hidratação (chegando a pentaidratado) estabilizando. [R. Naumann, C. Alexander-Weber, and F. G. K. Baucke, *Fres. J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 119.]

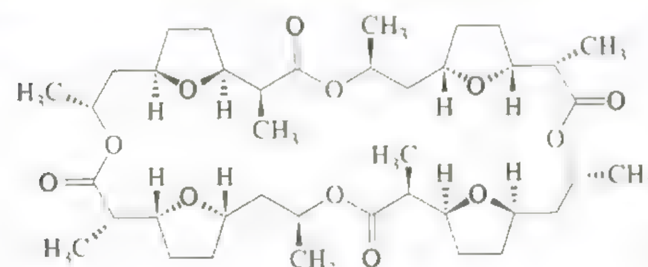
10. A. A. Smith, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 85; G. Perera and R. H. Doremus, *J. Am. Ceramic Soc.* **1991**, *74*, 1554.

11. J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents* (Boston: Allyn and Bacon, 1973); J. Kucharsky and L. Safarik, *Titrations is Non-Aqueous Solvents* (New York: Elsevier, 1963); W. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents* (New York: Academic Press, 1967); I. Gyenes, *Titration in Non-Aqueous Media* (Princeton, NJ: Van Nostrand, 1967).

12. R. de Levie, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 209; R. de Levie, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 585; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis* (New York: McGraw-Hill, 1997).

13. P. Ballinger and F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 795.

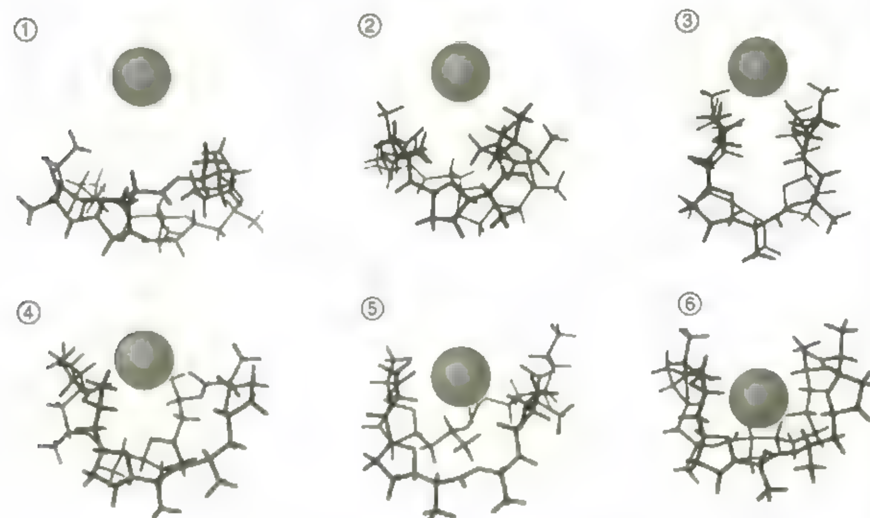
Um Ligante Quelante Captura Sua Presa



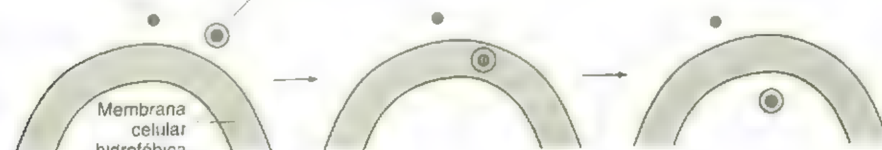
Estrutura da nonactina, com os átomos ligantes realçados em negrito.

Em um impulso nervoso, os íons *hidrofílicos* ("amantes da água"), K^+ e Na^+, podem cruzar a membrana celular *hidrofóbica* ("que repele a água"). Moléculas carreadoras com interior polar e exterior apolar realizam essa função.

Uma classe de antibióticos chamada de *ionóforos* — que inclui a nonactina, a gramicidina e a nigericina — altera a permeabilidade das células bacterianas para íons metálicos e rompe assim o metabolismo celular. Os ionóforos são ligantes *quelantes*, o que significa que eles se ligam aos íons metálicos por meio de mais de um átomo ligante. Uma molécula de nonactina liga-se a um íon K^+ através de oito átomos de oxigênio. A seqüência a seguir mostra como a conformação da nonactina muda de acordo com o seu envolvimento em torno de um íon K^+.



[Ilustração de T. J. Marrone and K. M. Merz, Jr. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7542.]



Ionóforo carreando K^+ através da membrana celular.

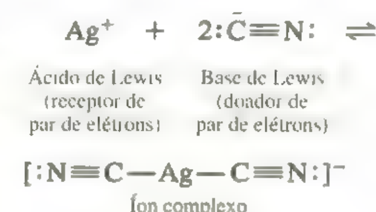
CAPÍTULO 13

Titulações com EDTA

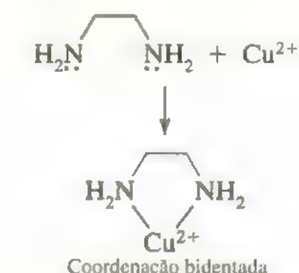
EDTA é uma abreviatura comercial para o *ácido etilenodiaminotetracético*, um composto que forma fortes complexos 1:1 com a maioria dos íons metálicos (Fig. 13-1). Neste capítulo, veremos como a formação de complexos é usada em química analítica.

13-1 Complexos Metal-Quelato

Os íons metálicos são **ácidos de Lewis**, receptores de pares de elétrons de um ligante doador de elétrons que são **bases de Lewis**. O cianeto (CN^-) é designado como um **ligante monodentado** porque se liga a um íon metálico através de apenas um átomo (um átomo de carbono). Um ligante que se liga a um íon metálico valendo-se de mais de um átomo ligante é denominado **ligante multidentado** ("com muitos dentes") ou **ligante quelante**.



Um ligante quelante simples é o etilenodiamino ($H_2\ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N}H_2$, também chamado de 1,2-diaminoetano), cuja ligação a um íon metálico é mostrada na figura seguinte. Dizemos que o etilenodiamino é *bidentado* porque ele se liga ao metal por meio de dois átomos ligantes.



Coordenação bidentada

Um ligante *tetradentado* importante é a adenosina trifosfato (ATP), que se liga a íons metálicos divalentes (tais como Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+}) através de quatro de suas seis posições de coordenação (Fig. 13-2). A quinta e sexta posições são ocupadas por moléculas de água. A forma biologicamente ativa do ATP é geralmente o complexo de Mg^{2+}.

Os ácidos aminocarboxílicos na Fig. 13-3 são agentes quelantes sintéticos comuns. Os átomos de nitrogênio e os átomos de oxigênio do carboxilato são os átomos ligantes potenciais nessas moléculas (Figs. 13-4 e 13-5). Quando esses átomos se ligam a um íon metálico, os átomos ligantes perdem seus prótons.

"Quelato" vem do grego *chēlē*, que significa "prender com garras".

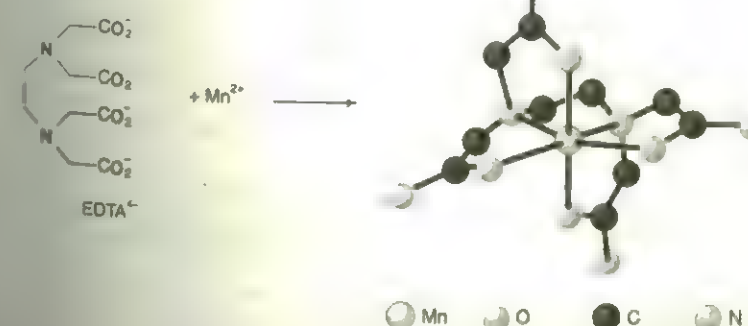


Fig. 13-1 O EDTA forma complexos fortes 1:1 com a maioria dos íons metálicos, com ligação através de quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio. A geometria hexacoordenada do Mn^{2+}-EDTA encontrada no composto $KMnEDTA \cdot 2H_2O$ foi deduzida da cristalografia de raios X. [J. Stein, J. P. Fackler, Jr., G. J. McClune, J. A. Fee, and L. T. Chan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3511.]

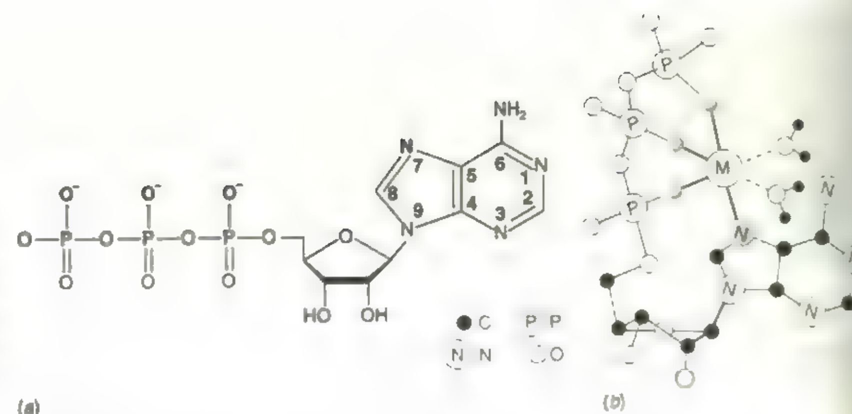
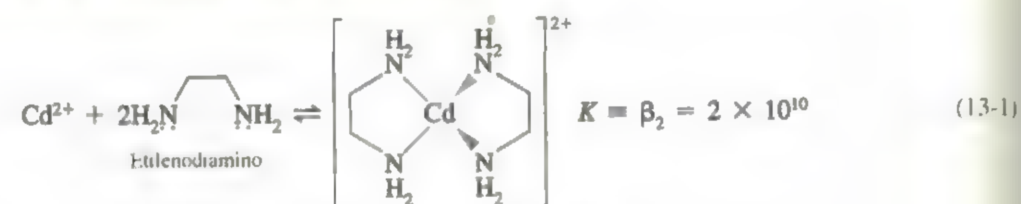


Fig. 13-2 (*a*) Estrutura da adenosina trifosfato (ATP), com os átomos ligantes mostrados em cinza. (*b*) Possível estrutura de um complexo metal-ATP; o metal, M, possui quatro ligações para o ATP e duas ligações para H_2O ligante. Há controvérsias sobre se o átomo N_7 está ligado diretamente ao metal ou se uma molécula de água forma uma ponte de hidrogênio entre o átomo N_7 e o íon metálico.

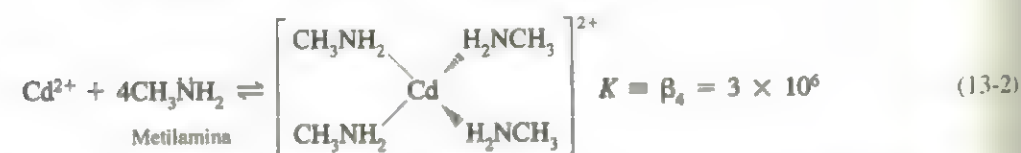
Uma titulação baseada na formação de complexo é chamada de **titulação complexométrica**. Outros ligantes que não o NTA na Fig. 13-3 formam fortes complexos 1:1 com todos os íons metálicos, exceto os íons monovalentes como Li^+, Na^+ e K^+. *A estequiometria é 1:1 independentemente da carga no íon.* A constante de equilíbrio da reação do metal com um ligante é chamada de **constante de formação**, K_f, ou **constante de estabilidade**.

O Efeito Quelante

O **efeito quelante*** é a habilidade de ligantes multidentados de formar complexos metálicos mais estáveis que os formados por ligantes monodentados similares. A reação do Cd^{2+} com duas moléculas de etilenodiamino, por exemplo, é mais favorável que a sua reação com quatro moléculas de metilamina:



$$Cd^{2+} + 2H_2NCH_2CH_2NH_2 \rightleftharpoons [Cd(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]^{2+} \qquad K = \beta_2 = 2 \times 10^{10} \tag{13-1}$$



$$Cd^{2+} + 4CH_3NH_2 \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+} \qquad K = \beta_4 = 3 \times 10^{6} \tag{13-2}$$

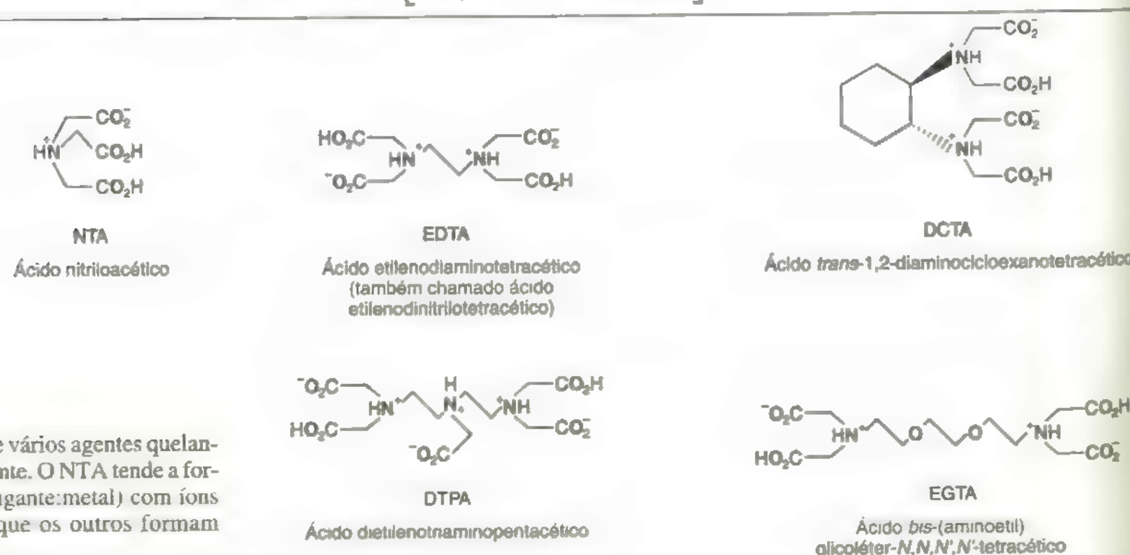


Fig. 13-3 Estruturas de vários agentes quelantes usados analiticamente. O NTA tende a formar complexos 2:1 (ligante:metal) com íons metálicos, ao passo que os outros formam complexos 1:1.

**Efeito quelante*: Um ligante bidentado forma um complexo mais estável que dois ligantes monodentados.

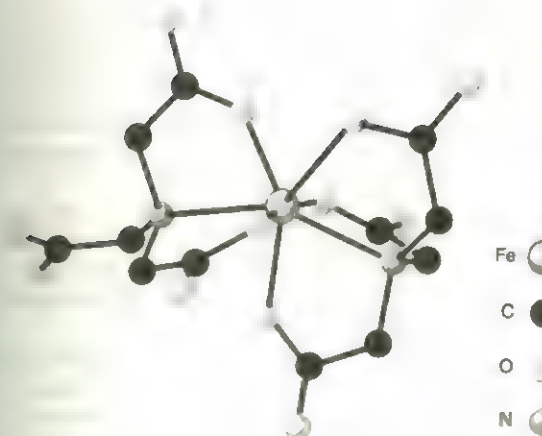


Fig. 13-4 Estrutura do $Fe(NTA)_2^{3-}$ no sal $Na_3[Fe(NTA)_2] \cdot 5H_2O$. O ligante da direita liga-se ao Fe por três átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio. O outro ligante usa dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio. Seus três grupos carboxilatos não estão coordenados. O átomo de Fe é heptacoordenado [W. Clegg, A. K. Powell, and M. J. Ware, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 1822.]

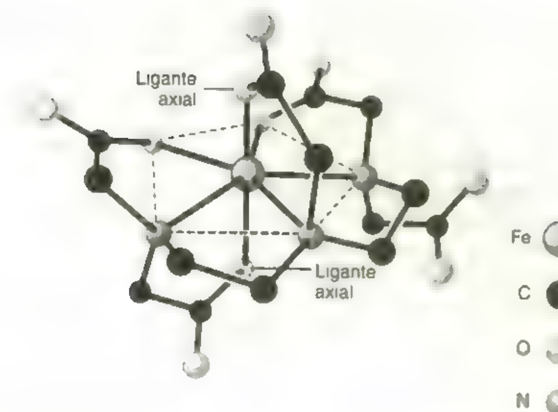


Fig. 13-5 Estrutura do $Fe(DTPA)^{2-}$ encontrado no sal $Na_2[Fe(DTPA)] \cdot 2H_2O$. O ambiente de coordenação pentagonal bipiramidal heptacoordenado do átomo de ferro exibe três nitrogênios e dois oxigênios ligantes no plano equatorial (linhas pontilhadas) e dois oxigênios ligantes axiais. Os comprimentos das ligações axiais Fe—O são de 11 a 19 pm menores que a mais compacta ligação Fe—O equatorial. Um grupo carboxílico do ligante não está coordenado. [D. C. Finnen, A. A. Pinkerton, W.R. Dunham, R. H. Sands, and M. O. Funk, Jr., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3960.]

Em pH 12 na presença de solução 2 M de etilenodiamino e 4 M de metilamina, o quociente $[Cd(etilenodiamino)_2^{2+}]/[Cd(metilamina)_4^{2+}]$ é igual a 200.

O efeito quelato pode ser entendido pela termodinâmica. As duas tendências que conduzem uma reação química são a diminuição da entalpia (ΔH negativo, liberação de energia) e o aumento de entropia (ΔS positivo, maior desordem). Nas Reações 13-1 e 13-2, quatro ligações Cd—N são formadas, e o ΔH é quase o mesmo para ambas as reações.

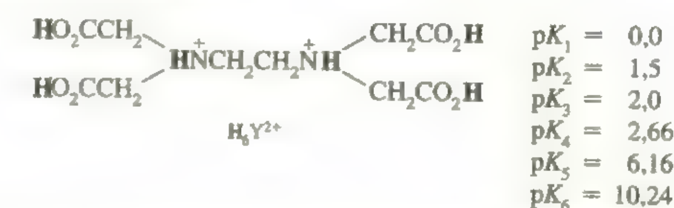
Entretanto, a Reação 13-1 representa a união de *três* moléculas (Cd^{2+} + 2 etilenodiamino), enquanto na Reação 13-2 são envolvidas *cinco* moléculas (Cd^{2+} + 4 metilamina). É criada mais ordem na Reação 13-2 do que na Reação 13-1. Se a mudança de entalpia (ΔH) de cada reação é quase a mesma, a mudança de entropia (ΔS) favorecerá a Reação 13-1 sobre a 13-2.[1] Um importante uso clínico do efeito quelante é discutido no Boxe 13-1.

13-2 EDTA

O EDTA é, sem dúvida, o quelante mais usado em química analítica. Por titulação direta ou seqüência de reações indiretas, praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados com EDTA.

Propriedades Ácido-Base

O EDTA é um sistema hexaprótico, designado por H_6Y^{2+}. Os átomos de hidrogênio marcados são os mesmos que se perdem na formação de complexos metálicos.



$pK_1 = 0{,}0$
$pK_2 = 1{,}5$
$pK_3 = 2{,}0$
$pK_4 = 2{,}66$
$pK_5 = 6{,}16$
$pK_6 = 10{,}24$

Os primeiros quatro valores de pK aplicam-se aos prótons carboxílicos, e os últimos dois são para os prótons dos grupos amônio.[2] O ácido neutro é tetraprótico, com a fórmula H_4Y. Um reagente comumente usado é o sal dissódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.[3]

A fração do EDTA em cada uma de suas formas protonadas está plotada na Fig. 13-6. Como na Seção 11-5, podemos definir α para cada espécie como a fração de EDTA em cada forma. Por exemplo, $\alpha_{Y^{4-}}$ é definido como

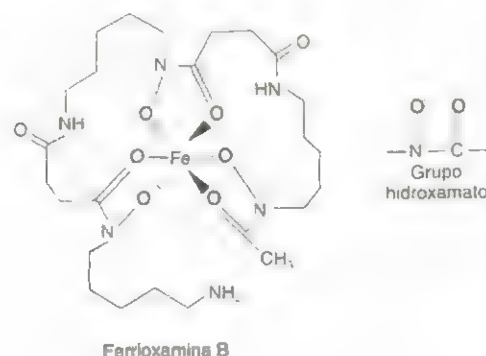
Boxe 13-1 Terapia de Quelação e Talassemia

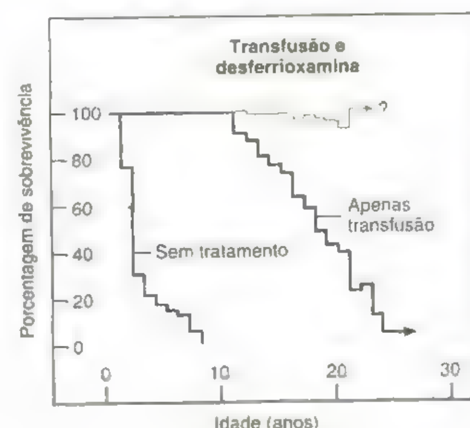
O oxigênio é transportado no sistema circulatório humano pela proteína hemoglobina que contém ferro. A hemoglobina consiste em dois pares de subunidades, designadas α e β. A β-talassemia maior é uma doença genética na qual as subunidades β da hemoglobina não são sintetizadas em quantidades adequadas. Crianças acometidas dessa doença sobrevivem apenas com freqüentes transfusões de células sangüíneas vermelhas normais. O problema é que o paciente acumula 4-8 g de ferro por ano da hemoglobina das células transfundidas com esse tratamento. O organismo não dispõe de um mecanismo para excretar essa grande quantidade de ferro, e muitos pacientes morrem em torno dos 20 anos de idade por causa dos efeitos tóxicos da sobrecarga de ferro.

Para aumentar a excreção de ferro, usa-se uma terapia de quelação intensa. A droga mais bem-sucedida é a *desferrioxamina B*, cujo complexo de ferro (ferrioxamina B) é mostrado aqui, juntamente com um gráfico que ilustra seus efeitos no prolongamento da vida. A constante de formação da ferrioxamina B é $10^{30,6}$.

Usada em conjunto com o ácido ascórbico — vitamina C, um agente redutor que reduz o Fe^{3+} à forma mais solúvel Fe^{2+} —, a desferrioxamina retira vários gramas de ferro por ano de um paciente com sobrecarga. O complexo ferrioxamina é excretado na urina.

Testes clínicos demonstraram que a desferrioxamina reduz a incidência de doenças de coração e fígado em pacientes com talassemia e mantém aproximadamente correto o balanço de ferro. Entretanto, a desferrioxamina é cara e deve ser tomada em injeções contínuas. Ela não é absorvida pelo intestino. Vários potentes quelantes de ferro foram testados para encontrar um composto efetivo de uso oral. A longo prazo, transplantes de medula óssea ou terapia genética podem ser curas efetivas para a doença.





Estrutura do complexo de ferro ferrioxamina B e um gráfico mostrando o sucesso de transfusões e de transfusões mais quelatoterapia. [Dados de P. S. Dobbin and R. C. Hider, *Chem. Br.* **1990**, *26*, 565.]

Fração de EDTA na forma Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \qquad (13\text{-}3)$$

onde [EDTA] é a concentração total de toda espécie de EDTA *livre* na solução. Este "livre" se refere ao EDTA não complexado com íons metálicos. Seguindo a derivação na Seção 11-5, pode ser mostrado que $\alpha_{Y^{4-}}$ é dado por

$$\alpha_{Y^{4-}} = K_1K_2K_3K_4K_5K_6/\{[H^+]^6 + [H^+]^5K_1 + [H^+]^4K_1K_2 + [H^+]^3K_1K_2K_3 + [H^+]^2K_1K_2K_3K_4 + [H^+]K_1K_2K_3K_4K_5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6\} \qquad (13\text{-}4)$$

A Tabela 13-1 fornece os valores para $\alpha_{Y^{4-}}$ em função do pH.

Desafio Convença-se de que essas concentrações são coerentes com a Fig. 13-6. O gráfico lhe diz claramente a ordem das concentrações do maior para o menor. Qual espécie deverá ter a maior concentração em pH 7?

Tabela 13-1 Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA a 20°C e μ = 0,10 M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,9 \times 10^{-18}$
2	$3,3 \times 10^{-14}$
3	$2,6 \times 10^{-11}$
4	$3,8 \times 10^{-9}$
5	$3,7 \times 10^{-7}$
6	$2,3 \times 10^{-5}$
7	$5,0 \times 10^{-4}$
8	$5,6 \times 10^{-3}$
9	$5,4 \times 10^{-2}$
10	0,36
11	0,85
12	0,98
13	1,00
14	1,00

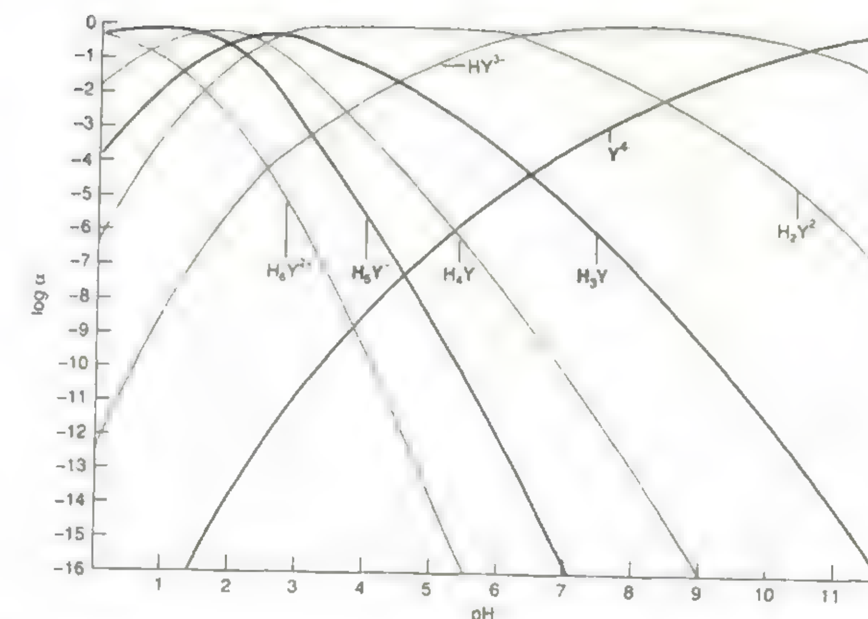


Fig. 13-6 Diagrama de composição fracionária para o EDTA. Note que a ordenada é logarítmica.

EXEMPLO O que Significa $\alpha_{Y^{4-}}$?

A fração de todo EDTA livre na forma Y^{4-} é chamada $\alpha_{Y^{4-}}$. Em pH 6,00 a uma concentração formal de 0,10 M, a composição de uma solução de EDTA é

$[H_6Y^{2+}] = 8,4 \times 10^{-20}$ M $[H_5Y^{+}] = 8,4 \times 10^{-14}$ M $[H_4Y] = 2,7 \times 10^{-9}$ M
$[H_3Y^{-}] = 2,7 \times 10^{-5}$ M $[H_2Y^{2-}] = 0,059$ M $[HY^{3-}] = 0,041$ M
$[Y^{4-}] = 2,3 \times 10^{-6}$ M

Encontre $\alpha_{Y^{4-}}$.

SOLUÇÃO $\alpha_{Y^{4-}}$ é a fração na forma Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$= \frac{[2,3 \times 10^{-6}]}{[8,4 \times 10^{-20}] + [8,4 \times 10^{-14}] + [2,7 \times 10^{-9}] + [2,7 \times 10^{-5}] + [0,059] + [0,041] + [2,3 \times 10^{-6}]}$$

$$= 2,3 \times 10^{-5}$$

Complexos de EDTA

A constante de formação, K_f, do complexo metal-EDTA é a constante de equilíbrio para a reação



$$\textit{Constante de formação:} \quad M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \quad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \qquad (13\text{-}5)$$

Note que K_f é definido em termos da espécie Y^{4-} que reage com o íon metálico. A constante de equilíbrio pode ser definida em termos de qualquer das outras seis formas de EDTA na solução. A Eq. 13-5 não pode ser interpretada significando que apenas Y^{4-} reage com íons metálicos. A Tabela 13-2 mostra que as constantes de formação para a maioria dos complexos de EDTA são muito grandes e tendem a ser maiores para cátions com maior carga positiva.

Em muitos complexos, o EDTA envolve o íon metálico, formando a espécie hexacoordenada na Fig. 13-1. Se você tentar construir um modelo molecular de um complexo metal-EDTA hexacoordenado, observará que existe uma tensão considerável nos anéis do quelato. Essa tensão é aliviada quando os oxigênios ligantes são desenhados para trás em direção dos átomos de nitrogênio. Tal distorção torna acessível uma sétima posição de coordenação, que pode ser ocupada por uma molécula de água, como na Fig. 13-7. Em alguns complexos, tais como $Ca(EDTA)(H_2O)_2^{2-}$, o íon metálico é tão grande que acomoda oito átomos ligantes.[4]

Tabela 13-2 Constantes de formação de complexos metal-EDTA

Íon	log K_f	Íon	log K_f	Íon	log K_f
Li^+	2,79	Mn^{3+}	25,3 (25°C)	Ce^{3+}	15,98
Na^+	1,66	Fe^{3+}	25,1	Pr^{3+}	16,40
K^+	0,8	Co^{3+}	41,4 (25°C)	Nd^{3+}	16,61
Be^{2+}	9,2	Zr^{4+}	29,5	Pm^{3+}	17,0
Mg^{2+}	8,79	Hf^{4+}	29,5 (μ = 0,2)	Sm^{3+}	17,14
Ca^{2+}	10,69	VO^{2+}	18,8	Eu^{3+}	17,35
Sr^{2+}	8,73	VO_2^+	15,55	Gd^{3+}	17,37
Ba^{2+}	7,86	Ag^+	7,32	Tb^{3+}	17,93
Ra^{2+}	7,1	Tl^+	6,54	Dy^{3+}	18,30
Sc^{3+}	23,1	Pd^{2+}	18,5 (25°,	Ho^{3+}	18,62
Y^{3+}	18,09		μ = 0,2)	Er^{3+}	18,85
La^{3+}	15,50	Zn^{2+}	16,50	Tm^{3+}	19,32
V^{2+}	12,7	Cd^{2+}	16,46	Yb^{3+}	19,51
Cr^{2+}	13,6	Hg^{2+}	21,7	Lu^{3+}	19,83
Mn^{2+}	13,87	Sn^{2+}	18,3 (μ = 0)	Am^{3+}	17,8 (25°C)
Fe^{2+}	14,32	Pb^{2+}	18,04	Cm^{3+}	18,1 (25°C)
Co^{2+}	16,31	Al^{3+}	16,3	Bk^{3+}	18,5 (25°C)
Ni^{2+}	18,62	Ga^{3+}	20,3	Cf^{3+}	18,7 (25°C)
Cu^{2+}	18,80	In^{3+}	25,0	Th^{4+}	23,2
Ti^{3+}	21,3 (25°C)	Tl^{3+}	37,8 (μ = 1,0)	U^{4+}	25,8
V^{3+}	26,0	Bi^{3+}	27,8	Np^{4+}	24,6 (25°C, μ = 1,0)
Cr^{3+}	23,4				

Nota: A constante de formação é a constante de equilíbrio para a reação $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Os valores na tabela são aplicados a 20°C e à força iônica de 0,1 M, a menos que seja observada outra condição.

FONTE: A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), pp. 204-211.

A constante de formação pode no entanto ser formulada como na Eq. 13-5, mesmo quando há moléculas de água presas ao produto. A relação permanece verdadeira porque o solvente (H_2O) é omitido do quociente da reação.

Constante de Formação Condicional

A constante de formação na Eq. 13-5 descreve a reação entre Y^{4-} e um íon metálico. Como se pode ver na Fig. 13-6, a maioria do EDTA não está na forma Y^{4-} em pH abaixo de 10,24. As espécies HY^{3-}, H_2Y^{2-} e assim por diante predominam em pH baixo. É conveniente expressar a fração de EDTA livre na forma Y^{4-} rearrumando a Eq. 13-3 para dar

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}\,[EDTA]$$

onde [EDTA] refere-se à concentração total de todas as espécies de EDTA não ligadas a um íon metálico.

A constante de equilíbrio para a Reação 13-5 pode agora ser reescrita como

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

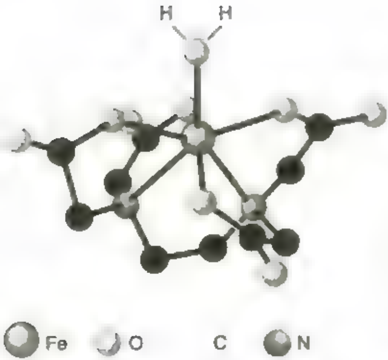


Fig. 13-7 Geometria do $Fe(EDTA)(H_2O)^-$ heptacoordenado. Entre outros íons metálicos que formam complexos heptacoordenados com EDTA incluem-se Fe^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Os^{4+} e Ti^{4+}. Alguns desses mesmos íons também formam complexos hexacoordenados com o EDTA. Complexos octacoordenados são formados por Ca^{2+}, Er^{3+}, Yb^{3+} e Zr^{4+}. [T. Mizuta, J. Wang, and K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1993**, *66*, 2547.]

Se o pH é fixado por um tampão, então $\alpha_{Y^{4-}}$ é uma constante que pode ser combinada com K_f:

$$\textit{Constante de formação condicional:}\quad K_f' = \alpha_{Y^{4-}}K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \qquad (13\text{-}6)$$

O número $K_f' = \alpha_{Y^{4-}}K_f$ é chamado de **constante de formação condicional**, ou *constante de formação efetiva*. Ele descreve a formação de MY^{n-4} em qualquer valor de pH.

A constante de formação condicional nos permite olhar para a formação do complexo de EDTA como se o EDTA não-complexado estivesse todo em uma forma:



$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f' = \alpha_{Y^{4-}}K_f$$

Em qualquer pH dado, podemos encontrar $\alpha_{Y^{4-}}$ e avaliar K_f'.

EXEMPLO Usando a Constante de Formação Condicional

A constante de formação na Tabela 13-2 para o FeY^- é $10^{25,1} = 1,3 \times 10^{25}$. Calcule a concentração de Fe^{3+} livre em uma solução 0,10 M de FeY^- em pH 4,00 e em pH 1,00.

SOLUÇÃO A reação de formação do complexo é



$$Fe^{3+} + EDTA \rightleftharpoons FeY^- \qquad K_f' = \alpha_{Y^{4-}}K_f$$

onde EDTA do lado esquerdo da equação refere-se a todas as formas de EDTA não-ligado ($= Y^{4-}, HY^{3-}, H_2Y^{2-}, H_3Y^-$ etc.). Usando valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ da Tabela 13-1, encontramos

$$\text{Em pH 4,00:}\quad K_f' = (3,8 \times 10^{-9})(1,3 \times 10^{25}) = 4,9 \times 10^{16}$$

$$\text{Em pH 1,00:}\quad K_f' = (1,9 \times 10^{-18})(1,3 \times 10^{25}) = 2,5 \times 10^{7}$$

Como a dissociação do FeY^- deve produzir quantidades iguais de Fe^{3+} e EDTA, podemos escrever

	Fe^{3+}	+ EDTA	$\rightleftharpoons$ FeY^-
Concentração inicial (M):	0	0	0,10
Concentração final (M):	x	x	$0,10 - x$

$$\frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][EDTA]} = \frac{0,10 - x}{x^2} = K_f' = 4,9 \times 10^{16} \text{ em pH 4,00}$$

$$= 2,5 \times 10^{7} \text{ em pH 1,00}$$

Resolvendo para x (= $[Fe^{3+}]$), encontramos $[Fe^{3+}] = 1,4 \times 10^{-9}$ M em pH 4,00 e $6,4 \times 10^{-5}$ M em pH 1,00. *Usando a constante de formação condicional em um pH fixo, tratamos o EDTA dissociado como se fosse uma espécie simples.*

Você pode observar no exemplo que um complexo metal-EDTA se torna menos estável em pH baixo. Para que uma reação de titulação seja efetiva, ela deverá ser "completa", o que significa que a constante de equilíbrio é grande — o constituinte em análise e o titulante estão necessariamente completamente reagidos no ponto de equivalência. A Fig. 13-8 mostra como o pH afeta a titulação do Ca^{2+} com EDTA. Abaixo de pH ≈ 8, a quebra no ponto final não é acentuada o suficiente para permitir uma determinação exata. Em valores baixos de pH, o ponto de inflexão desaparece porque a constante de formação condicional para CaY^{2-} é muito pequena.

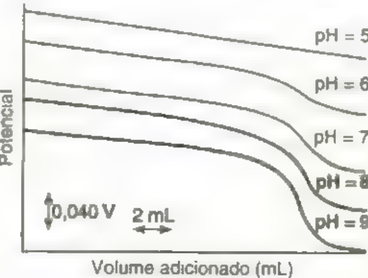


Fig. 13-8 Titulação de íons Ca^{2+} com EDTA em função do pH. Se o pH é baixo, o ponto final torna-se menos distinto. O potencial foi medido com eletrodos de mercúrio e calomelano, como descrito no Exercício 15-B. [C. N. Reilley and R. W. Schmid, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 947.]

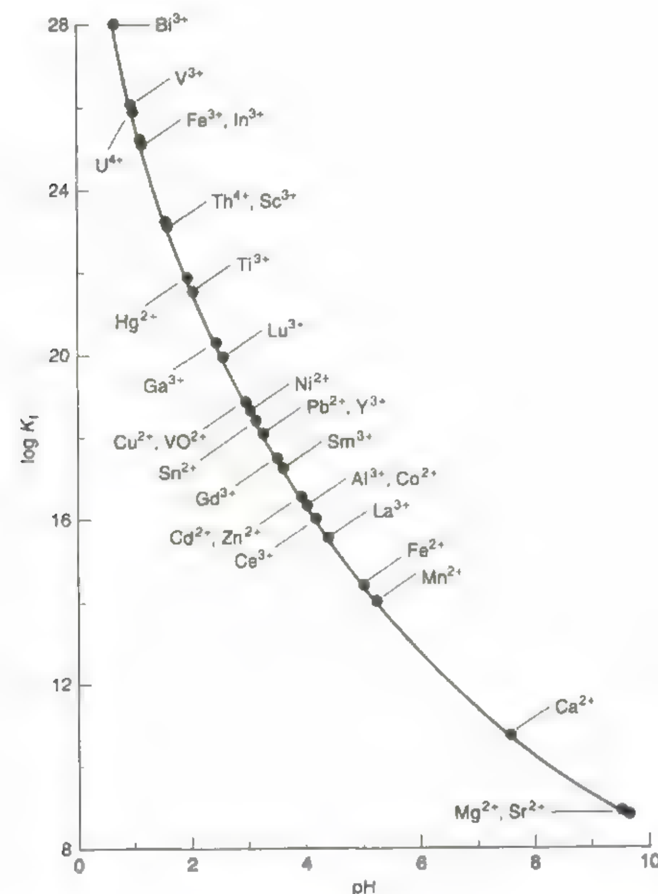
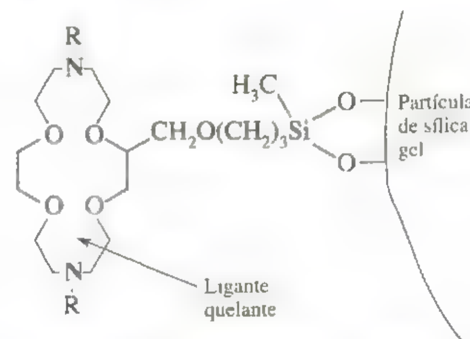


Fig. 13-9 pH mínimo para a titulação efetiva de vários íons metálicos pelo EDTA. O pH mínimo foi especificado arbitrariamente como o pH em que a constante de formação condicional para cada complexo metal-EDTA é 10^8.

A Fig. 13-9 fornece o pH mínimo necessário para a titulação de vários íons metálicos. A figura apresenta uma estratégia para a titulação seletiva de um íon na presença de outro. Por exemplo, uma solução contendo Fe^{3+} e Ca^{2+} pode ser titulada com EDTA em pH 4. Neste pH, o Fe^{3+} é titulado sem a interferência do íon Ca^{2+}.

Quelantes em Ação[5]

Ligantes quelantes atacam as partículas sólidas, fornecendo um meio simples para remover cátions selecionados de meios difíceis. Após o cátion se ligar ao ligante preso à partícula, a suspensão é filtrada para remover as partículas. Por exemplo, ligantes do tipo mostrado a seguir podem remover mercúrio de H_2SO_4 concentrado, ródio de catalisadores usados, e césio e estrôncio de soluções de lixo nuclear. A especificidade do quelante para diferentes cátions pode variar em muitas ordens de magnitude mudando-se o tamanho do anel e dos substituintes e variando-se a combinação de oxigênio e nitrogênio ligantes.



EXEMPLO Qual É o K_f Mínimo para uma Titulação "Completa"?

Suponha que definimos "completa" como uma complexação de 99,9%. Que valor de K_f é necessário para a reação completa no ponto de equivalência em uma titulação?

SOLUÇÃO Seja F a concentração formal de MY^{n-4} no ponto de equivalência. Para complexação de 99,9%, $[M^{n+}] = [EDTA] = 10^{-3}$ F.

$$\underset{10^{-3}\,F}{M^{n+}} + \underset{10^{-3}\,F}{EDTA} \rightleftharpoons \underset{F-10^{-3}\,F}{MY^{n-4}}$$

$$K'_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} = \frac{F - 10^{-3}F}{(10^{-3}F)(10^{-3}F)} \approx \frac{F}{10^{-6}F^2} = \frac{10^6}{F}$$

Para $F = 10^{-2}$ M, K'_f deverá ser $10^6/10^{-2} = 10^8$ para a reação 99,9% completa. Os pontos na Fig. 13-9 são baseados em $K'_f = 10^8$.

13-3 Curvas de Titulação com EDTA

Nesta seção calcularemos a concentração do íon metálico livre durante o curso da titulação do metal com EDTA. A reação da titulação é



$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad (13\text{-}7)$$

Se K'_f é grande, podemos considerar a reação como estando completa em cada ponto na titulação.

A curva de titulação é um gráfico de pM ($= -\log[M]$) versus o volume de EDTA adicionado. A curva é análoga à plotada para pH versus o volume de titulante em uma titulação ácido-base. Existem três regiões naturais da curva de titulação na Fig. 13-10.

REGIÃO 1: ANTES DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Nessa região há um excesso de M^{n+} em solução após o EDTA ter sido consumido. A concentração de íon metálico livre é igual à concentração do excesso, M^{n+}, que não reagiu. A dissociação do MY^{n-4} é desprezível.

REGIÃO 2: NO PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Há exatamente a mesma quantidade de EDTA e de metal em solução. Podemos tratar a solução como se tivesse sido feita pela dissolução de MY^{n-4} puro. Algum M^{n+} livre é gerado pela fraca dissociação do MY^{n-4}:



$$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + EDTA$$

Nessa reação, o EDTA refere-se à concentração total do EDTA livre em todas as suas formas. No ponto de equivalência, $[M^{n+}] = [EDTA]$.

REGIÃO 3: APÓS O PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Agora há um excesso de EDTA, e praticamente todo o íon metálico está na forma MY^{n-4}. A concentração de EDTA livre pode ser igualada à concentração do excesso de EDTA adicionado após o ponto de equivalência.

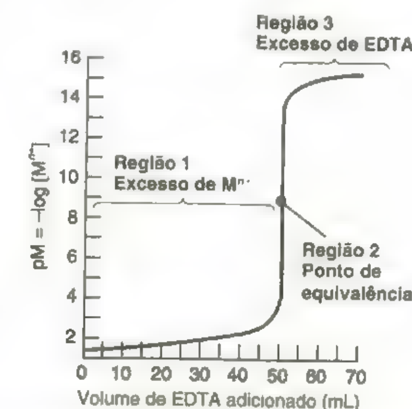


Fig. 13-10 Três regiões em uma titulação com EDTA ilustrada para a reação de 50,0 mL de uma solução 0,0500 M de M^{n+} com uma solução 0,0500 M de EDTA, admitindo $K'_f = 1{,}15 \times 10^{16}$. A concentração de M^{n+} livre decresce à medida que a titulação prossegue.

Cálculos da Titulação

Vamos calcular a forma da curva de titulação para a reação de 50,0 mL de uma solução 0,0500 M de Mg^{2+} (tamponada em pH 10,00) com uma solução 0,0500 M de EDTA:



$$Mg^{2+} + EDTA \rightarrow MgY^{2-}$$
$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0{,}36)(6{,}2 \times 10^8) = 2{,}2 \times 10^8$$

O volume de equivalência é 50,0 mL. Como K_f' é grande, é razoável dizer que a reação é completa em cada adição de titulante. Queremos fazer um gráfico no qual pMg^{2+} (= $-\log[Mg^{2+}]$) é plotado versus mililitros de EDTA adicionado.

REGIÃO 1: ANTES DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Considere a adição de 5,0 mL da solução de EDTA. Como o ponto de equivalência é 50,0 mL, um décimo da solução de Mg^{2+} será consumido e sobrarão nove décimos.

$$[Mg^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{50{,}0 - 5{,}0}{50{,}0}\right)}_{\substack{\text{Fração}\\ \text{remanescente}\\ (=9/10)}} \underbrace{(0{,}0500)}_{\substack{\text{Concentração}\\ \text{original}\\ \text{de } Mg^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{55{,}0}\right)}_{\substack{\text{Fator}\\ \text{de}\\ \text{diluição}}}$$

(Volume inicial de Mg^{2+}: 50,0; Volume total da solução: 55,0)

$$= 0{,}0409 \text{ M} \Rightarrow pMg^{2+} = -\log[Mg^{2+}] = 1{,}39$$

De uma maneira semelhante, podemos calcular pMg^{2+} para qualquer volume de EDTA menor que 50,0 mL.

REGIÃO 2: NO PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Praticamente todo o metal está na forma MgY^{2-}. Admitindo que a dissociação é desprezível, a concentração de MgY^{2-} é igual à concentração original do Mg^{2+}, com uma correção para a diluição.

$$[MgY^{2-}] = \underbrace{(0{,}0500 \text{ M})}_{\substack{\text{Concentração}\\ \text{original}\\ \text{de } Mg^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{100{,}00}\right)}_{\substack{\text{Fator}\\ \text{de}\\ \text{diluição}}} = 0{,}0250 \text{ M}$$

(Volume inicial de Mg^{2+}: 50,0; Volume total da solução: 100,00)

A concentração de Mg^{2+} livre é baixa e desconhecida. Podemos escrever

	Mg^{2+}	+ EDTA	⇌ MgY^{2-}
Concentração inicial (M):	0	0	0,0250
Concentração final (M):	x	x	$0{,}0250 - x$

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K_f' = 2{,}2 \times 10^8$$

$$\frac{0{,}0250 - x}{x^2} = 2{,}2 \times 10^8 \Rightarrow x = 1{,}07 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pMg^{2+} = -\log x = 4{,}97$$

REGIÃO 3: APÓS O PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Nessa região, praticamente todo o metal está na forma MgY^{2-}, e há um excesso de EDTA sem reagir. As concentrações de MgY^{2-} e o excesso de EDTA são facilmente calculados. Por exemplo, após a adição de 51,0 mL, há 1,0 mL de EDTA em excesso.

$$[EDTA] = \underbrace{(0{,}0500)}_{\substack{\text{Concentração}\\ \text{original de}\\ \text{EDTA}}} \underbrace{\left(\frac{1{,}0}{101{,}0}\right)}_{\substack{\text{Fator de}\\ \text{diluição}}} = 4{,}95 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(Volume do excesso de EDTA: 1,0; Volume total da solução: 101,0)

$$[MgY^{2-}] = \underbrace{(0{,}0500)}_{\substack{\text{Concentração}\\ \text{original}\\ \text{de } Mg^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{101{,}0}\right)}_{\substack{\text{Fator de}\\ \text{diluição}}} = 2{,}48 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(Volume original de Mg^{2+}: 50,0; Volume total da solução: 101,0)

A concentração de Mg^{2+} é regida por

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K_f' = 2{,}2 \times 10^8$$

$$\frac{[2{,}48 \times 10^{-2}]}{[Mg^{2+}](4{,}95 \times 10^{-4})} = 2{,}2 \times 10^8$$

$$[Mg^{2+}] = 2{,}3 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pMg^{2+} = 6{,}64$$

O mesmo tipo de cálculo pode ser usado para qualquer volume após o ponto de equivalência.

A Curva de Titulação

A curva de titulação calculada na Fig. 13-11 mostra uma quebra distinta no ponto de equivalência, onde a inclinação é maior. Para fins de comparação, a curva de titulação de uma solução 0,0500 M de Zn^{2+} é também mostrada na Fig. 13-11. A mudança no pZn^{2+} no ponto de equivalência é ainda maior que a mudança em pMg^{2+}, porque a constante de formação para ZnY^{2-} é maior que a do MgY^{2-}.

A integridade da reação (e conseqüentemente a nitidez do ponto de equivalência) é determinada pela constante de formação condicional, $\alpha_{Y^{4-}} K_f$, que é dependente do pH. Como $\alpha_{Y^{4-}}$ decresce acentuadamente à medida que o pH é diminuído, o pH é uma variável importante que determina se uma titulação é exeqüível. O ponto final é mais distinto em pH alto. Contudo, o pH não deverá ser tão alto a ponto de precipitar o hidróxido metálico. O efeito do pH na titulação do Ca^{2+} está mostrado na Fig. 13-8.

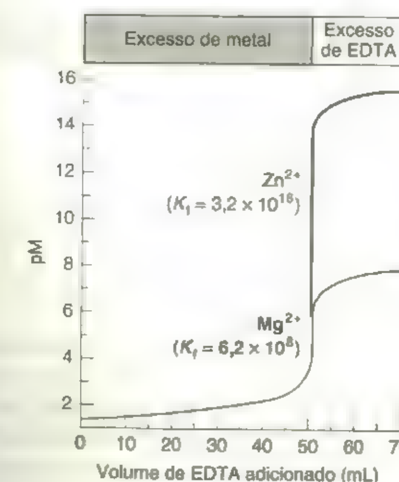


Fig. 13-11 Curvas de titulação teóricas para a reação de 50,0 mL de uma solução 0,0500 M do íon metálico com uma solução 0,0500 M de EDTA em pH 10,00.

13-4 Faça Uso de uma Planilha Eletrônica

Vamos ver como reproduzir as curvas de titulação de EDTA na Fig. 13-11 usando uma equação que se aplica à titulação toda. Como as reações ocorrem em pH fixo, os equilíbrios e os balanços de massa são suficientes para resolver todas as incógnitas.

Considere a titulação do íon metálico M (concentração = C_m, volume inicial = V_m) com uma solução do ligante L (concentração = C_l, volume adicionado = V_l) para formar um complexo 1:1:



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \Rightarrow [ML] = K_f[M][L] \qquad (13\text{-}8)$$

Os balanços de massa para o metal e o ligante são

$$\text{Balanço de massa para M:} \quad [M] + [ML] = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l}$$

$$\text{Balanço de massa para L:} \quad [L] + [ML] = \frac{C_l V_l}{V_m + V_l}$$

Substituindo $K_f[M][L]$ (da Eq. 13-8) por [ML] nos balanços de massa temos

$$[M](1 + K_f[L]) = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l} \qquad (13\text{-}9)$$

$$[L](1 + K_f[M]) = \frac{C_l V_l}{V_m + V_l} \Rightarrow [L] = \frac{\frac{C_l V_l}{V_m + V_l}}{1 + K_f[M]} \qquad (13\text{-}10)$$

Agora substituiremos a expressão por [L] da Eq. 13-10 retornando à Eq. 13-9

$$[M]\left(1 + K_f \frac{\frac{C_l V_l}{V_m + V_l}}{1 + K_f[M]}\right) = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l}$$

e faça cerca de cinco linhas de álgebra para resolver a fração de titulação, ϕ:

Equação de planilha eletrônica para a titulação de M com L:

$$\phi = \frac{C_l V_l}{C_m V_m} = \frac{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_m}}{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_l}} \qquad (13\text{-}11)$$

Como nas titulações ácido-base na Tabela 12-6, ϕ é a fração do caminho para o ponto de equivalência. Quando $\phi = 1$, $V_l = V_e$. Quando $\phi = 1/2$, $V_l = \frac{1}{2} V_e$ etc.

Para uma titulação com EDTA, pode-se seguir o cálculo até o fim e encontrar que a constante de formação, K_f, deverá ser substituída na Eq. 13-11 pela constante de formação condicional, K_f', a qual se aplica ao pH fixado da titulação. A Fig. 13-12 mostra uma planilha eletrônica em que a Eq. 13-11 é usada para calcular pontos ao longo da curva inferior na Fig. 13-11. Como em titulações ácido-base, sua entrada na coluna B é pM e o resultado na coluna E é o volume de titulante. Para encontrar o ponto inicial, variamos pM até que V_l fique próximo a 0.

Se você reverter o processo e titular o ligante com o íon metálico, a fração do caminho para o ponto de equivalência é o inverso da fração na Eq. 13-11:

Equação de planilha eletrônica para a titulação de L com M:

$$\phi = \frac{C_m V_m}{C_l V_l} = \frac{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_l}}{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_m}} \qquad (13\text{-}12)$$

13-5 Agentes de Complexação Auxiliares

A curva de titulação para o Zn^{2+} na Fig. 13-11 não é realista porque o pH é alto o suficiente para precipitar $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$) antes da adição do EDTA. A titulação do Zn^{2+} é usualmente realizada em tampão amoniacal, o qual não apenas fixa o pH mas serve para complexar o íon metálico e mantê-lo em solução. A amônia é chamada de **agente de complexação auxiliar**, porque complexa o íon metálico até que o EDTA seja introduzido. Vamos ver como isso ocorre.

	A	B	C	D	E
1	Titulação de 50 mL de uma solução 0,05 M de Mg^{2+} com uma solução de EDTA 0,05 M				
2					
3	Cm =	pM	M	Phi	V (ligante)
4	0.05	1.301	5.00E-02	0.000	-0.002
5	Vm =	1.3882	4.09E-02	0.100	5.001
6	50	2.00	1.00E-02	0.667	33.333
7	C (ligante) =	3.00	1.00E-03	0.961	48.039
8	0.05	4.00	1.00E-04	0.996	49.803
9	Kf' =	4.972	1.07E-05	1.000	50.000
10	2.20E+08	5.00	1.00E-05	1.000	50.003
11		6.00	1.00E-06	1.005	50.225
12		6.6437	2.27E-07	1.020	51.000
13		7.00	1.00E-07	1.045	52.273
14	C4 = 10^-B4				
15	**Equação 13-11**				
16	D4 = (1+$A$10*C4-(C4+C4*C4*$A$10)/$A$4)/				
17		(C4*$A$10+(C4+C4*C4*$A$10)/$A$8)			
18	E4 = D4*$A$4*$A$6/$A$8				

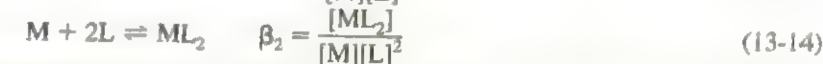
Fig. 13-12 Planilha eletrônica para a titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0500 M de Mg^{2+} com 0,0500 M de EDTA em pH 10,00. Essa planilha reproduz os cálculos da Seção 13-3 de uma maneira muito menos dolorosa. pM foi variado por tentativa e erro para encontrar os volumes de 5,00; 50,00 e 51,00 mL usados na seção anterior.

Equilíbrio Metal-Ligante[6]

Considere um íon metálico que forme dois complexos com o ligante de complexação auxiliar L:



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \qquad (13\text{-}13)$$



$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \qquad (13\text{-}14)$$

As constantes de equilíbrio, β_i, são chamadas *globais* ou **constantes de formação cumulativas**. A fração do íon metálico no estado não-complexado, M, pode ser expressa como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} \qquad (13\text{-}15)$$

onde C_M refere-se à concentração total de todas as formas de M (= M, ML e ML_2 nesse caso).

Agora vamos encontrar uma expressão conveniente para α_M. O balanço de massa para o metal é

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$$

As Eqs. 13-13 e 13-14 permitem-nos concluir que $[ML] = \beta_1[M][L]$ e $[ML_2] = \beta_2[M][L]^2$. Portanto,

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2$$
$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\}$$

Substituindo esse último resultado na Eq. 13-15 temos o resultado desejado:

Fração de íon metálico livre:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \qquad (13\text{-}16)$$

EXEMPLO Complexos de Zinco com Amônia

Zn^{2+} e NH_3 formam os complexos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Se a concentração de NH_3 livre, *não-protonado*, é 0,10 M, encontre a fração de zinco na forma Zn^{2+}. (Em qualquer pH, há também alguma quantidade de NH_4^+ em equilíbrio com o NH_3.)

SOLUÇÃO O Apêndice I apresenta quatro etapas de constante de formação (K_1, K_2, K_3 e K_4) para os complexos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$. As constantes de formação global são relacionadas às constantes de formação de cada etapa como se segue:

$$\beta_1 = K_1 = 10^{2.18}$$
$$\beta_2 = K_1K_2 = 10^{2.18}10^{2.25} = 10^{4.43}$$
$$\beta_3 = K_1K_2K_3 = 10^{2.18}10^{2.25}10^{2.31} = 10^{6.74}$$
$$\beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = 10^{2.18}10^{2.25}10^{2.31}10^{1.96} = 10^{8.70}$$

As constantes β_1 até β_4 referem-se a quatro equilíbrios análogos às Reações 13-13 e 13-14. A forma apropriada da Eq. 13-16 é

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (13\text{-}17)$$

Colocando em [L] = 0,10 M e os quatro valores de β, obtém-se $\alpha_{Zn^{2+}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$, o que significa que muito pouco zinco está na forma Zn^{2+} na presença de uma solução 0,10 M de NH_3.

Titulação de EDTA com um Agente de Complexação Auxiliar

Agora considere uma titulação de Zn^{2+} por EDTA na presença de NH_3. A extensão da Eq. 13-7 requer uma constante de formação nova e condicional que explica o fato de apenas parte do EDTA estar na forma Y^{4-} e apenas parte do zinco não ligado ao EDTA estar na forma Zn^{2+}:

$$K_f'' = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f \quad (13\text{-}18)$$

Nessa expressão, $\alpha_{Zn^{2+}}$ é dado pela Eq. 13-17 e $\alpha_{Y^{4-}}$ é dado pela Eq. 13-4. Para valores particulares de pH e $[NH_3]$, podemos calcular K_f'' e proceder com os cálculos de titulação como na Seção 13-3, substituindo K_f' por K_f''. Uma hipótese nesse processo é que o EDTA é um agente complexante muito mais forte do que a amônia, então essencialmente todo o EDTA liga-se ao Zn^{2+}, até que o íon metálico seja consumido.

EXEMPLO Titulação de EDTA na Presença de Amônia

Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de Zn^{2+} com uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de EDTA em pH 10,00 na presença de NH_3 a 0,10 M. (Esta é a concentração de NH_3. Há também NH_4^+ na solução.) O ponto de equivalência é em 50,0 mL. Encontre o pZn^{2+} após a adição de 20,0; 50,0 e 60,0 mL de EDTA.

SOLUÇÃO Na Eq. 13-17, constatamos que $\alpha_{Zn^{2+}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$. A Tabela 13-1 nos diz que $\alpha_{Y^{4-}} = 0{,}36$. Portanto, a constante de formação condicional é

$$K_f'' = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f = (1{,}8 \times 10^{-5})(0{,}36)(10^{16{,}50}) = 2{,}0_5 \times 10^{11}$$

(a) *Antes do ponto de equivalência — 20,0 mL:* Como o ponto de equivalência é 50,0 mL, a fração de Zn^{2+} remanescente é 30,0/50,0. O fator de diluição é 50,0/70,0. Assim, a concentração de zinco não-ligada ao EDTA é

$$C_{Zn^{2+}} = \left(\frac{30{,}0}{50{,}0}\right)(1{,}00 \times 10^{-3}\,M)\left(\frac{50{,}0}{70{,}0}\right) = 4{,}3 \times 10^{-4}\,M$$

Entretanto, quase todo o zinco não-ligado ao EDTA está ligado ao NH_3. A concentração de Zn^{2+} livre é

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1{,}8 \times 10^{-5})(4{,}3 \times 10^{-4}) = 7{,}7 \times 10^{-9}\,M$$
$$\Rightarrow\ pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 8{,}11$$

(b) *No ponto de equivalência — 50,0 mL:* No ponto de equivalência, o fator de diluição é 50,0/100,0, então $[ZnY^{2-}] = (50{,}0/100{,}0)(1{,}00 \times 10^{-3}\,M) = 5{,}00 \times 10^{-4}$ M. Como na Seção 13-3, escrevemos

	$C_{Zn^{2+}}$	+ EDTA	⇌ ZnY^{2-}
Concentração inicial (M):	0	0	$5{,}00 \times 10^{-4}$
Concentração final (M):	x	x	$5{,}00 \times 10^{-4} - x$

$$K_f'' = 2{,}05 \times 10^{11} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[C_{Zn^{2+}}][EDTA]} = \frac{5{,}00 \times 10^{-4} - x}{x^2}$$
$$\Rightarrow\ x = C_{Zn^{2+}} = 4{,}9 \times 10^{-8}\,M$$
$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1{,}8 \times 10^{-5})(4{,}9 \times 10^{-8}) = 8{,}9 \times 10^{-13}\,M$$
$$\Rightarrow\ pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 12{,}05$$

(c) *Após o ponto de equivalência — 60,0 mL:* Agora passamos do ponto de equivalência, de modo que quase todo o zinco está na forma ZnY^{2-}. Com um fator de diluição de 50,0/110,0 para o zinco, encontramos

$$[ZnY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{110{,}0}\right)(1{,}00 \times 10^{-3}\,M) = 4{,}5 \times 10^{-4}\,M$$

Sabemos também a concentração do excesso de EDTA, cujo fator de diluição é 10,0/110,0:

$$[EDTA] = \left(\frac{10{,}0}{110{,}0}\right)(1{,}00 \times 10^{-3}\,M) = 9{,}1 \times 10^{-5}\,M$$

Uma vez que conhecemos $[ZnY^{2-}]$ e [EDTA], podemos usar a constante de equilíbrio para encontrar $[Zn^{2+}]$:

$$\frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}}K_f = K_f' = (0{,}36)(10^{16{,}50}) = 1{,}1 \times 10^{16}$$
$$\frac{[4{,}5 \times 10^{-4}]}{[Zn^{2+}][9{,}1 \times 10^{-5}]} = 1{,}1 \times 10^{16} \ \Rightarrow\ [Zn^{2+}] = 4{,}3 \times 10^{-16}\,M$$
$$\Rightarrow\ pZn^{2+} = 15{,}36$$

Note que após o ponto de equivalência o problema não depende da presença de NH_3, porque conhecemos as concentrações de $[ZnY^{2-}]$ e [EDTA].

A Fig. 13-13 compara as curvas de titulação calculadas para o Zn^{2+} na presença de diferentes concentrações de agente de complexação auxiliar. Quanto maior a concentração de NH_3, menor a mudança de pZn^{2+} próximo ao ponto de equivalência. Quando um ligante auxiliar é usado, sua quantidade deve ser mantida abaixo do nível que obstruiria o ponto final da titulação. A Prancha 6 no encarte em cores mostra o aspecto de uma solução de Cu^{2+}-amônia durante uma titulação com EDTA.

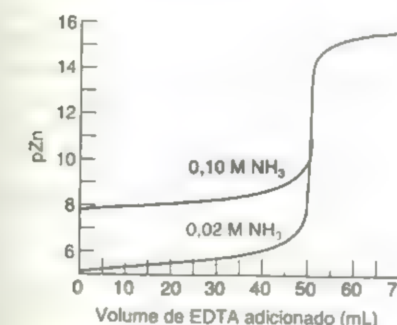


Fig. 13-13 Curvas de titulação para a reação de 50,0 mL de uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de Zn^{2+} com uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de EDTA em pH 10,00 na presença de duas concentrações diferentes de NH_3.

13-6 Indicadores de Íons Metálicos

A técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA é usar um indicador de íons metálicos. Alternativas incluem um eletrodo de mercúrio (Fig. 13-8 e Exercício 15-B) e um eletrodo íon-seletivo (Seção 15-5). Um eletrodo de pH irá seguir o curso da titulação em solução não-tamponada, porque H_2Y^{2-} libera $2H^+$ quando forma um complexo metálico.

Um **indicador de íons metálicos** é um composto cuja cor muda quando ele se liga a um íon metálico. Vários indicadores comuns são mostrados na Tabela 13-3. *Para um indicador ser utilizável, ele deverá ligar-se ao metal menos fortemente que o EDTA faz.*

Uma análise típica é a titulação de Mg^{2+} com EDTA, usando negro de Eriocromo T como indicador:



$$\underset{\text{(vermelho)}}{MgIn} + \underset{\text{(incolor)}}{EDTA} \rightarrow \underset{\text{(incolor)}}{MgEDTA} + \underset{\text{(azul)}}{In} \quad (13\text{-}19)$$

Tabela 13-3 Indicadores comuns de íons metálicos

Nome	Estrutura	pK_a	Cor do indicador livre	Cor do complexo íon metálico
Negro de Eriocromo T	(H_2In^-)	$pK_2 = 6,3$ $pK_3 = 11,6$	H_2In^- vermelho HIn^{2-} azul In^{3-} laranja	Vermelho vinho
Calmagita	(H_2In^-)	$pK_2 = 8,1$ $pK_3 = 12,4$	H_2In^- vermelho HIn^{2-} azul In^{3-} laranja	Vermelho vinho
Murexida	(H_4In^-)	$pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 10,9$	H_4In^- vermelho-violeta H_3In^{2-} violeta H_2In^{3-} azul	Amarelo (com Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}); vermelho com Ca^{2+}
Alaranjado de xilenol	(H_3In^{3-})	$pK_2 = 2,32$ $pK_3 = 2,85$ $pK_4 = 6,70$ $pK_5 = 10,47$ $pK_6 = 12,23$	H_5In^- amarelo H_4In^{2-} amarelo H_3In^{3-} amarelo H_2In^{4-} violeta HIn^{5-} violeta In^{6-} violeta	Vermelho
Violeta pirocatecol	(H_3In^-)	$pK_1 = 0,2$ $pK_2 = 7,8$ $pK_3 = 9,8$ $pK_4 = 11,7$	H_4In vermelho H_3In^- amarelo H_2In^{2-} violeta HIn^{3-} vermelho-púrpura	Azul

PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE:
Negro de Eriocromo T: Dissolva 0,1 g do sólido em 7,5 mL de trietanolamina mais 2,5 mL de etanol absoluto; a solução é estável por meses; melhor utilizado para titulações com pH acima de 6,5.
Calmagita: 0,05 g/100 mL de H_2O; a solução é estável, no escuro, por um ano.
Murexida: pulverize 10 mg de murexida com 5 g de NaCl em um gral limpo; use 0,2-0,4 g da mistura para cada titulação.
Alaranjado de xilenol: 0,5 g/100 mL de H_2O; a solução é estável indefinidamente.
Violeta pirocatecol: 0,1 g/100 mL; a solução é estável por várias semanas.

Demonstração 13-1 Mudanças de Cor de Indicadores de Íons Metálicos

Esta demonstração ilustra a mudança de cor associada com a Reação 13-19 e mostra como um segundo corante pode ser adicionado para produzir uma mudança de cor mais facilmente detectável.

SOLUÇÕES-ESTOQUE

Tampão (pH 10,0): Adicione 17,5 g de cloreto de amônio a 142 mL de solução aquosa concentrada (14,5 M) de amônia e dilua a 250 mL com água

$MgCl_2$: 0,05 M

EDTA: 0,05 M $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$

Prepare uma amostra contendo 25 mL de uma solução de $MgCl_2$, 5 mL de tampão e 300 mL de água. Adicione 6 gotas do indicador negro de Eriocromo T (Tabela 13-3) e titule com solução de EDTA. Note a mudança de cor do vermelho-vinho para um azul pálido no ponto final (Prancha 7a, encarte em cores).

Para alguns observadores, a mudança de cor do indicador não é tão forte como desejável. As cores podem ser afetadas pela adição de um corante "inerte" cuja cor altera a aparência da solução antes e depois da titulação. A adição de 3 mL de vermelho-de-metila (Tabela 13-4) (ou muitos outros corantes amarelos) produz uma cor laranja antes do ponto final e uma cor verde após o ponto final. Essa seqüência de cores é mostrada na Prancha 7b, encarte em cores.

No início do experimento, uma pequena quantidade de indicador (In) é adicionada à solução incolor de Mg^{2+} para formar uma pequena quantidade de complexo vermelho. Quando o EDTA é adicionado, ele reage primeiro com o Mg^{2+} incolor livre. Quando todo o Mg^{2+} livre é consumido, o último EDTA adicionado antes do ponto de equivalência desloca o indicador do complexo vermelho MgIn. A mudança do vermelho do MgIn para o azul do In não-ligado sinaliza o ponto final da titulação (Demonstração 13-1).

A maioria dos indicadores de íons metálicos é também indicadores ácido-base, com valores de pK_a listados na Tabela 13-3. Como a cor do indicador livre é dependente do pH, a maioria dos indicadores pode ser usada apenas em certas faixas de pH. Por exemplo, o laranja de xilenol varia do amarelo ao vermelho quando se liga a um íon metálico em pH 5,5. Esta é uma variação de cor fácil de se observar. Em pH 7,5, a mudança é do violeta para o vermelho e mais difícil de se ver. Um espectrofotômetro pode medir a mudança de cor, porém é mais conveniente se pudermos vê-la.

Soluções de azo-indicadores (compostos com ligações —N=N—) deterioram-se rapidamente e devem ser preparadas a cada semana. Soluções de murexida devem ser preparadas diariamente.

Para um indicador ser usado em uma titulação de um metal com EDTA, o indicador deverá liberar seu íon metálico para o EDTA. Se um metal não se dissocia livremente de um indicador, diz-se que o metal **bloqueou** o indicador. O negro de Eriocromo T é bloqueado pelo Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} e Al^{3+}. Ele não pode ser usado para a titulação direta de vários desses metais. Pode ser utilizado, no entanto, para uma titulação de retorno. Por exemplo, um excesso de EDTA padrão pode ser adicionado ao Cu^{2+}. Então o indicador é adicionado e o excesso de EDTA é titulado com Mg^{2+}.

Questão Qual será a mudança de cor quando é feita essa titulação de retorno?

13-7 Técnicas de Titulação com EDTA

Como muitos elementos podem ser analisados pela titulação com EDTA, há uma extensa literatura de procedimentos com muitas variações do procedimento básico.[7] Nesta seção discutiremos várias técnicas importantes.

Titulação Direta

Em uma **titulação direta**, o constituinte é titulado com uma solução-padrão de EDTA. O titulado é tamponado a um pH apropriado no qual a constante de formação condicional para o complexo metal-EDTA é grande e a cor do indicador livre é distintamente diferente da cor do complexo metal-indicador.

Um *agente de complexação auxiliar* — por exemplo amônia, tartarato, citrato ou trietanolamina — pode ser empregado para evitar que o íon metálico forme precipitado na ausência de EDTA. Por exemplo, a titulação direta do Pb^{2+} é feita em tampão amoniacal em pH 10 na presença de tartarato, o qual complexa o íon metálico e não permite que precipite $Pb(OH)_2$. O complexo chumbo-tartarato deve ser menos estável que o complexo chumbo-EDTA, ou a titulação não será exeqüível.

Titulação de Retorno

Em uma **titulação de retorno**, um excesso conhecido de uma solução de EDTA é adicionado ao titulado. O excesso de EDTA é então titulado com uma solução-padrão de um segundo íon metálico. Uma titulação de retorno é necessária se o titulado precipita na ausência do EDTA, se ele reage muito lentamente com o EDTA sob as condições de titulação ou se ele bloqueia o indicador. O íon metálico usado na titulação de retorno não deve deslocar o complexo formado pelo íon metálico em análise com EDTA.

Retirando o Pb![8]

A descontaminação do solo poluído é o maior desafio para a criatividade dos cientistas. Em um lugar em New Jersey com contaminação de chumbo de 2 g por kg de solo, os biotecnologistas descobriram que a planta mostarda-indiana pode seqüestrar mais de 4 g de chumbo por kg de peso de planta seca. Os pés de ervilha prendem mais que 10 g/kg. As plantas podem então ser colhidas e processadas para recuperar o chumbo.



E o que isso tem a ver com o EDTA? O chumbo no solo é encontrado principalmente em sais insolúveis ou fracamente ligado a argila e não prontamente disponível para a planta de mostarda. Se se adiciona EDTA ao solo, o chumbo se torna solúvel (como $Pb(EDTA)^{2-}$) e disponível para as raízes das plantas. Uma desvantagem desse esquema é que, após uma chuva, o $Pb(EDTA)^{2-}$ solúvel pode migrar através do solo e se difundir para adiante.

EXEMPLO Uma Titulação de Retorno

O Ni^{2+} pode ser analisado pela titulação de retorno usando uma solução-padrão de Zn^{2+} em pH 5,5 com o indicador laranja de xilenol. Uma solução contendo 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25,00 mL de uma solução 0,05283 M de Na_2EDTA. A solução é neutralizada com NaOH, e o pH é ajustado para 5,5 com tampão acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas de indicador são adicionadas. A titulação com uma solução 0,02299 M de Zn^{2+} requer 17,61 mL para atingir a cor vermelha do ponto final. Qual é a molaridade do Ni^{2+} na solução desconhecida?

SOLUÇÃO A solução desconhecida foi tratada com 25,00 mL de uma solução 0,05283 M de EDTA, a qual contém (25,00 mL)(0,05283 M) = 1,3208 mmoles de EDTA. A titulação de retorno requer (17,61 mL)(0,02299 M) = 0,4049 mmol de Zn^{2+}. Como 1 mol de EDTA reage com 1 mol de qualquer íon metálico, havia

$$\begin{aligned}1{,}3208 \text{ mmol EDTA} - 0{,}4049 \text{ mmol } Zn^{2+} \\ = 0{,}9159 \text{ mmol } Ni^{2+}\end{aligned}$$

A concentração de Ni^{2+} é 0,9159 mmol/25,00 mL = 0,03664 M.

Uma titulação de retorno com EDTA evita a precipitação do constituinte em análise. Por exemplo, o Al^{3+} precipita como $Al(OH)_3$ em pH 7 na ausência de EDTA. Uma solução ácida de Al^{3+} pode ser tratada com um excesso de EDTA, ajustado o pH para 7-8 com acetato de sódio, e aquecido à ebulição para garantir a complexação completa do íon como o estável e solúvel $Al(EDTA)^-$. A solução é então esfriada; adiciona-se o indicador negro de Eriocromo T; e se faz a titulação de retorno com solução-padrão de Zn^{2+}.

Titulação de Deslocamento

Para íons metálicos que não possuem um indicador satisfatório, uma **titulação de deslocamento** pode ser exeqüível. Nesse procedimento, o constituinte em análise normalmente é tratado com um excesso de $Mg(EDTA)^{2-}$ para deslocar o Mg^{2+}, que é posteriormente titulado com solução de EDTA padrão.



$$M^{n+} + MgY^{2-} \rightarrow MY^{n-4} + Mg^{2+} \qquad (13\text{-}20)$$

O Hg^{2+} é determinado dessa maneira. A constante de formação do $Hg(EDTA)^{2-}$ deve ser maior que a constante de formação do $Mg(EDTA)^{2-}$, ou o deslocamento de Mg^{2+} do $Mg(EDTA)^{2-}$ não ocorrerá.

Não há um indicador adequado para o Ag^+. Entretanto, o Ag^+ irá deslocar o Ni^{2+} do íon tetracianoniquelato(II):



$$2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$$

O Ni^{2+} liberado pode então ser titulado com EDTA para encontrar quanto de Ag^+ foi adicionado.

Desafio Calcule a constante de equilíbrio para a Reação 13-20 se $M^{n+} = Hg^{2+}$. Por que se usa $Mg(EDTA)^{2-}$ para uma titulação de deslocamento?

Titulação Indireta

Ânions que precipitam com certos íons metálicos podem ser analisados com EDTA por **titulação indireta**. Por exemplo, o sulfato pode ser analisado pela precipitação com excesso de Ba^{2+} em pH 1. O $BaSO_4(s)$ é lavado e então fervido com um excesso de EDTA em pH 10 para levar o Ba^{2+} de volta à solução como $Ba(EDTA)^{2-}$. O excesso de EDTA é titulado por retorno com uma solução de Mg^{2+}.

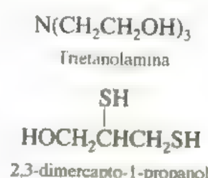
Alternativamente, um ânion pode ser precipitado com excesso de íon metálico. O precipitado é filtrado e lavado, e o excesso de íon metálico no filtrado é titulado com EDTA. Ânions como CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-} e SO_4^{2-} podem ser determinados pela titulação indireta com EDTA.[9]

Mascaramento

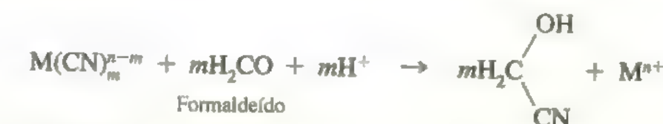
Um **agente de mascaramento** é um reagente que protege algum componente do constituinte da reação com o EDTA. Por exemplo, o Al^{3+} em uma mistura de Mg^{2+} e Al^{3+} pode ser titulado mascarando antes o Al^{3+} com F^-, deixando assim apenas o Mg^{2+} para reagir com o EDTA.

O mascaramento é usado para evitar que um elemento interfira na análise de outro elemento. O mascaramento não é restrito à titulação com EDTA. Veja o Boxe 13-2 para uma aplicação importante do mascaramento.

O cianeto é um agente de mascaramento comum que forma complexos com Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^+, Ag^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Fe^{2+} e Fe^{3+}, mas não com Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} ou Pb^{2+}. Quando se adiciona cianeto a uma solução contendo Cd^{2+} e Pb^{2+}, apenas o Pb^{2+} reage com o EDTA. (*Cuidado*: o cianeto forma o gás tóxico HCN em pH abaixo de 11. Soluções de cianeto devem ser fortemente básicas e são mais bem manuseadas em uma capela.) O fluoreto mascara Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} e Be^{2+}. (*Cuidado*: o HF formado pelo F^- em soluções ácidas é extremamente perigoso e não deve entrar em contato com a pele ou com os olhos. Embora possa não provocar dor imediata, a área afetada deve ser irrigada com água e tratada com gel de gluconato de cálcio que você deve ter à mão *antes* do acidente. A prevenção de acidentes inclui o uso de luvas de borracha para autoproteção.) A trietanolamina mascara Al^{3+}, Fe^{3+} e Mn^{2+}; e o 2,3-dimercapto-1-propanol mascara Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} e Pb^{2+}.



O **desmascaramento** libera o íon metálico de um agente de mascaramento. Os complexos de cianeto podem ser desmascarados com formaldeído:



A tiouréia mascara o Cu^{2+} reduzindo-o a Cu^+ e complexando o Cu^+. O cobre pode ser liberado do complexo com a tiouréia pela oxidação com H_2O_2. A seletividade produzida pelo mascaramento, desmascaramento e controle de pH permite que componentes individuais de misturas complexas de íons metálicos sejam analisados por titulação com EDTA.

Boxe 13-2 Dureza da Água

Dureza refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos (Grupo 2) na água. Como as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} são normalmente muito maiores do que as concentrações dos outros íons alcalino-terrosos, a dureza pode ser igualada a $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. A dureza é normalmente expressa como o número equivalente de miligramas de $CaCO_3$ por litro. Assim, se $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1$ mM, dizemos que a dureza é 100 mg $CaCO_3$ por litro porque 100 mg de $CaCO_3$ = 1 mmol de $CaCO_3$. Uma água cuja dureza é menor que 60 mg $CaCO_3$ por litro é considerada "mole". Se a dureza é acima de 270 mg/L, a água é considerada "dura". A *dureza individual* refere-se à concentração individual de cada íon alcalino-terroso.

A água dura reage com o sabão para formar coágulos insolúveis:



$$Ca^{2+} + 2RCO_2^- \rightarrow Ca(RCO_2)_2(s) \qquad \text{(A)}$$

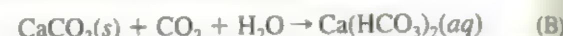
Sabão Precipitado

R é uma cadeia longa de hidrocarboneto tal como $C_{17}H_{35}$—

Deve-se usar bastante sabão para consumir todo o Ca^{2+} e Mg^{2+} antes de torná-lo útil para limpeza. A água dura libera depósitos sólidos, chamados crostas, no cano quando ela evapora. Não se acredita que a água dura seja insalubre. A dureza é benéfica na água de irrigação porque os íons alcalino-terrosos tendem a *flocular* (causar a agregação) partículas coloidais no solo, provocando assim o aumento da permeabilidade da água no solo. A água mole serve para preparar concreto, gesso e cimento.

Para medir a dureza total, a amostra é tratada com ácido ascórbico (ou hidroxilamina) para reduzir o Fe^{3+} para Fe^{2+} e com cianeto para mascarar o Fe^{2+}, o Cu^+ e vários outros íons metálicos minoritários. A titulação com EDTA em pH 10 em tampão amoniacal fornece então a concentração total de Ca^{2+} e Mg^{2+}. A concentração de Ca^{2+} pode ser determinada separadamente se a titulação for feita em pH 13 sem amônia. Neste pH, $Mg(OH)_2$ precipita e se torna inacessível ao EDTA. Interferências por muitos íons metálicos podem ser reduzidas pela escolha certa do indicador.[10]

Os carbonatos insolúveis são convertidos em bicarbonatos solúveis pelo excesso de dióxido de carbono:



$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad \text{(B)}$$

O aquecimento converte bicarbonato em carbonato (pela eliminação de CO_2) e causa a precipitação do $CaCO_3$. O inverso da reação B forma uma crosta sólida que entope os canos da caldeira. A fração de dureza causada pelo $Ca(HCO_3)_2(aq)$ é chamada de *dureza temporária* porque esse cálcio é perdido (por precipitação de $CaCO_3$) por aquecimento. A dureza resultante de outros sais (principalmente $CaSO_4$ dissolvido) é chamada de *dureza permanente*, porque não é removida por aquecimento.

Termos para Compreensão

ácido de Lewis
agente de complexação auxiliar
agente mascarante
base de Lewis
bloqueio
constante de estabilidade
constante de formação
constante de formação condicional
constante de formação cumulativa
desmascaramento
efeito quelante
indicador de íons metálicos
ligante quelante
ligante monodentado
ligante multidentado
titulação complexométrica
titulação de retorno
titulação direta
titulação indireta
titulação por deslocamento

Resumo

Em uma titulação complexométrica, o constituinte em análise e o titulante formam um íon complexo, e a constante de equilíbrio é chamada de constante de formação, K_f. Os ligantes quelantes (multidentados) formam complexos mais estáveis que os ligantes monodentados, porque a entropia da formação do complexo favorece mais a ligação de um ligante grande do que a de vários ligantes pequenos. Ácidos aminocarboxílicos sintéticos como o EDTA possuem grandes constantes de ligação metálica e são muito usados em química analítica.

As constantes de formação para o EDTA são expressas em termos de $[Y^{4-}]$, embora haja seis formas protonadas do EDTA. Como a fração ($\alpha_{Y^{4-}}$) de EDTA livre na forma Y^{4-} depende do pH, definimos uma constante de formação condicional (ou efetiva) como $K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}][EDTA]$. Essa constante descreve a reação hipotética $M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4}$, onde EDTA se refere a todas as formas do EDTA não ligado a um íon metálico. Cálculos de titulação caem em três categorias. Quando um excesso de M^{n+} sem reagir está presente, pM é calculado diretamente de $pM = -\log[M^{n+}]$. Quando um excesso de EDTA está presente, conhecemos $[MY^{n-4}]$ e [EDTA], então $[M^{n+}]$ pode ser calculada da constante de formação condicional. No ponto de equivalência, a condição $[M^{n+}] = [EDTA]$ permite-nos resolver para $[M^{n+}]$. Uma simples equação de planilha eletrônica aplica-se em todas as três regiões da curva de titulação.

Curvas de titulação com EDTA tornam-se mais acentuadas com o aumento da constante de formação e com a elevação do pH. A adição de agentes de complexação auxiliares, que competem com o EDTA pelo íon metálico e desse modo limitam a nitidez da curva de titulação, algumas vezes é necessária para manter o metal em solução. Cálculos para uma solução contendo EDTA e um agente de complexação auxiliar utilizam a constante de formação condicional $K_f'' = \alpha_M \alpha_{Y^{4-}} K_f$, onde α_M é a fração de íon metálico livre não complexado pelo ligante auxiliar.

Para a detecção do ponto final, usamos normalmente um indicador de íons metálicos, um eletrodo de vidro, um eletrodo íon-seletivo ou um eletrodo de mercúrio. Quando uma titulação direta não é apropriada, porque o constituinte é instável, reage lentamente com o EDTA ou não possui indicador apropriado, uma titulação de retorno de um excesso de EDTA ou uma titulação de deslocamento do $Mg(EDTA)^{2-}$ pode ser exeqüível. O mascaramento evita interferências de espécies não-procuradas. Procedimentos de titulação indireta com EDTA são úteis para a análise de vários ânions ou outras espécies que não reagem diretamente com o reagente.

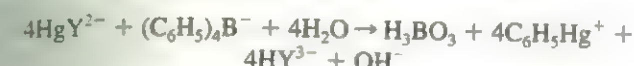
Exercícios

13-A. O íon potássio em uma amostra de 250,0 (±0,1) mL de água foi precipitado com tetrafenilborato de sódio:



$$K^+ + (C_6H_5)_4B^- \rightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

O precipitado foi filtrado, lavado e dissolvido em um solvente orgânico, e tratado com excesso de $Hg(EDTA)^{2-}$:



$$4HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-$$

O EDTA liberado foi titulado com 28,73 (± 0,03) mL de uma solução 0,0437 (±0,0001) M de Zn^{2+}. Encontre a concentração (e a incerteza absoluta) do K^+ na amostra original.

13-B. Vinte e cinco mililitros de uma amostra de quantidade desconhecida de Fe^{3+} e Cu^{2+} requerem 16,06 mL de uma solução 0,05083 M de EDTA para a titulação completa. Uma alíquota de 50,00 mL dessa amostra foi tratada com NH_4F para proteger o Fe^{3+}. Então o Cu^{2+} foi reduzido e mascarado pela adição de tiouréia. Na adição de 25,00 mL de solução 0,05083 M de EDTA, o Fe^{3+} foi liberado de seu complexo com o fluoreto e formou-se um complexo com EDTA. O excesso de EDTA requereu 19,77 mL de uma solução 0,01883 M de Pb^{2+} para atingir o ponto final, usando laranja de xilenol como indicador. Encontre a concentração de Cu^{2+} na amostra desconhecida.

13-C. Calcule o pGa^{3+} (para a casa decimal 0,01) em cada um dos seguintes pontos na titulação de 50,0 mL de uma solução 0,0400 M de EDTA com uma solução 0,0800 M de $Ga(NO_3)_3$ em pH 4,00:

(a) 0,1 mL	(d) 15,0 mL	(g) 25,0 mL
(b) 5,0 mL	(e) 20,0 mL	(h) 26,0 mL
(c) 10,0 mL	(f) 24,0 mL	(i) 30,0 mL

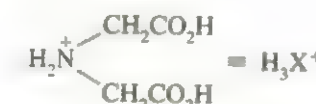
Faça um gráfico de pGa^{3+} versus volume de titulante.

13-D. Calcule a concentração do H_2Y^{2-} no ponto de equivalência no Exercício 13-C.

13-E. Suponha que uma solução 0,0100 M de Fe^{3+} é titulada com uma solução 0,00500 M de EDTA em pH 2,00.
(a) Qual é a concentração de Fe^{3+} livre no ponto de equivalência?
(b) Qual é o quociente $[H_3Y^-]/[H_2Y^{2-}]$ na solução quando a titulação é exatamente 63,7% do caminho ao ponto de equivalência?

13-F. Uma amostra contendo 20,0 mL de uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de Co^{2+} na presença de $C_2O_4^{2-}$ a 0,10 M em pH 9,00 foi titulada com uma solução $1{,}00 \times 10^{-2}$ M de EDTA. Usando as constantes de formação da Tabela 13-2 e do Apêndice I, calcule o pCo^{2+} para os seguintes volumes adicionados de EDTA: 0; 1,00; 2,00 e 3,00 mL. Considere a concentração de $C_2O_4^{2-}$ como sendo fixa em 0,10 M. Esboce um gráfico de pCo^{2+} versus mililitros de EDTA adicionado.

13-G. O ácido iminodiacético forma complexos 2:1 com vários íons metálicos:



$$H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2 = H_3X^+$$

$$\alpha_{X^{2-}} = \frac{[X^{2-}]}{[H_3X^+] + [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}]}$$



$$Cu^{2+} + 2X^{2-} \rightleftharpoons CuX_2^{2-} \qquad K = 3{,}5 \times 10^{16}$$

Vinte e cinco mililitros de uma solução contendo ácido iminodiacético a 0,120 M tamponado em pH 7,00 foram titulados com 25,0 mL de uma solução 0,0500 M de Cu^{2+}. Dado que $\alpha_{X^{2-}} = 4{,}6 \times 10^{-3}$ em pH 7,00, calcule a concentração de Cu^{2+} na solução resultante.

Problemas

EDTA

13-1. O que é efeito quelante, e por que ele ocorre?

13-2. Explique (em palavras) o que significa $\alpha_{Y^{4-}}$. Calcule $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA em **(a)** pH 3,50; **(b)** pH 10,50.

13-3. **(a)** Encontre a constante de formação condicional para o $Mg(EDTA)^{2-}$ em pH 9,00.
(b) Encontre a concentração de Mg^{2+} livre em uma solução 0,050 M de $Na_2[Mg(EDTA)]$ em pH 9,00.

13-4. *Tampão de íon metálico.* Por analogia a um tampão de íon hidrogênio, um tampão de íon metálico tende a manter uma concentração particular de íon metálico em solução. Uma mistura do ácido HA e sua base conjugada A^- é um tampão de íon hidrogênio que mantém um pH definido pela equação $K_a = [A^-][H^+]/[HA]$. Uma mistura de CaY^{2-} e Y^{4-} serve como um tampão de Ca^{2+} regido pela equação $1/K_f' = [EDTA][Ca^{2+}]/[CaY^{2-}]$. Quantos gramas de $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (PM 372,23) devem ser misturados com 1,95 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (PM 200,12) em um balão volumétrico de 500 mL para se obter um tampão com $pCa^{2+} = 9{,}00$ em pH 9,00?

Curvas de Titulação com EDTA

13-5. O íon M^{n+} (100,0 mL de uma solução 0,0500 M do íon metálico tamponado a pH 9,00) foi titulado com uma solução 0,0500 M de EDTA.
(a) Qual é o volume equivalente, V_e, em mililitros?
(b) Calcule a concentração de M^{n+} livre em $V = \frac{1}{2} V_e$.

(c) Que fração ($\alpha_{Y^{4-}}$) de EDTA livre está na forma Y^{4-} em pH 9,00?
(d) A constante de formação (K_f) é $10^{12,00}$. Calcule o valor da constante de formação condicional K_f' ($= \alpha_{Y^{4-}} K_f$).
(e) Calcule a concentração de M^{n+} em $V = V_e$.
(f) Qual é a concentração de M^{n+} em $V = 1,100\ V_e$?

13-6. Calcule o pCo^{2+} em cada um dos seguintes pontos na titulação de 25,00 mL de uma solução 0,02026 M de Co^{2+} por uma solução 0,03855 M de EDTA em pH 6,00:
(a) 12,00 mL (b) V_e (c) 14,00 mL

13-7. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução 0,0200 M de $MnSO_4$ com uma solução 0,0100 M de EDTA tamponado a pH 8,00. Calcule pMn^{2+} nos seguintes volumes de EDTA adicionado e esboce a curva de titulação:

(a) 0 mL	(d) 49,0 mL	(g) 50,1 mL
(b) 20,0 mL	(e) 49,9 mL	(h) 55,0 mL
(c) 40,0 mL	(f) 50,0 mL	(i) 60,0 mL

13-8. Usando os mesmos volumes do Problema 13-7, calcule pCa^{2+} para a titulação de 25,00 mL de uma solução 0,02000 M de EDTA com uma solução 0,01000 M de $CaSO_4$ em pH 10,00.

13-9. Calcule a molaridade do HY^{3-} em uma solução preparada pela mistura de 10,00 mL de uma solução 0,0100 M de $VOSO_4$, 9,90 mL de uma solução 0,01000 M de EDTA, e 10,0 mL de um tampão de pH 4,00.

13-10. *Titulação de um íon metálico com EDTA.* Use a Eq. 13-11 para calcular as curvas (pM versus mL de EDTA adicionado) para a titulação de 10,00 mL de uma solução 1,00 mM de M^{2+} ($= Cd^{2+}$ ou Hg^{2+}) com uma solução 10,0 mM de EDTA em pH 5,00. Plote ambas as curvas em um gráfico.

13-11. *Efeito do pH na titulação com EDTA.* Use a Eq. 13-11 para calcular as curvas (pCa^{2+} versus mL de EDTA adicionado) para a titulação de 10,00 mL de uma solução 1,00 mM de Ca^{2+} com uma solução 1,00 mM de EDTA em pH 5,00; 6,00; 7,00; 8,00 e 9,00. Plote todas as curvas em um gráfico e compare seus resultados com a Fig. 13-8.

13-12. *Titulação de EDTA com um íon metálico.* Use a Eq. 13-12 para reproduzir os resultados do Exercício 13-C.

Agentes de Complexação Auxiliares

13-13. Explique o propósito de um agente de complexação auxiliar e dê um exemplo do seu uso.

13-14. De acordo com o Apêndice I, o Cu^{2+} forma dois complexos com o íon acetato:



$$Cu^{2+} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)^+ \qquad K_1\ (= \beta_1)$$



$$Cu(CH_3CO_2)^+ + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad K_2$$

(a) Encontre o valor de β_2 para a reação



$$Cu^{2+} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad \beta_2 = K_1K_2$$

(b) Considere 1,00 L de uma solução preparada pela mistura de $1,00 \times 10^{-4}$ mol de $Cu(ClO_4)_2$ e 0,100 mol de CH_3CO_2Na. Use a Eq. 13-16 para encontrar a fração de cobre na forma Cu^{2+}.

13-15. Calcule o pCu^{2+} em cada um dos seguintes pontos na titulação de 50,00 mL de uma solução 0,00100 M de Cu^{2+} com uma solução 0,00100 M de EDTA em pH 11,00 em uma solução cuja concentração de NH_3 é de alguma maneira *fixada* em 0,100 M:

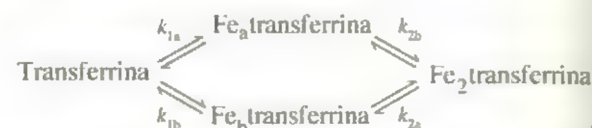
(a) 0 mL	(c) 45,00 mL	(e) 55,00 mL
(b) 1,00 mL	(d) 50,00 mL	

13-16. Considere a derivação da fração α_M na Eq. 13-16.
(a) Derive as seguintes expressões para as frações α_{ML} e α_{ML_2}.

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \qquad \alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

(b) Calcule os valores de α_{ML} e α_{ML_2} para as condições no Problema 13-14.

13-17. *Constantes de microequilíbrio para ligação de metal a uma proteína.* A proteína de transporte de ferro, transferrina, possui dois sítios de ligação metálica distinguíveis, designados a e b. Os *microequilíbrios* das constantes de formação para cada sítio são definidos como se segue:



Por exemplo, a constante de formação k_{1a} refere-se à reação Fe^{3+} + transferrina $\rightleftharpoons$ Fe_atransferrina, na qual o íon metálico se liga ao sítio a:

$$k_{1a} = \frac{[\text{Fe}_a\text{transferrina}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{transferrina}]}$$

(a) Escreva as reações químicas correspondentes à constante de formação macroscópica convencional, K_1 e K_2.
(b) Mostre que $K_1 = k_{1a} + k_{1b}$ e $K_2^{-1} = k_{2a}^{-1} + k_{2b}^{-1}$.
(c) Mostre que $k_{1a}k_{2b} = k_{1b}k_{2a}$. Essa expressão significa que, se você conhece quaisquer três constantes de microequilíbrio, automaticamente conhece a quarta.
(d) *Um desafio para a sua sanidade.* Com base nas constantes de equilíbrio a seguir, *encontre a fração de equilíbrio de cada uma das quatro espécies (mostradas no diagrama) no sangue circulante que é 40% saturado com ferro* (por exemplo, Fe/transferrina = 0,80, porque cada proteína pode ligar 2Fe).

Constantes de formação efetivas para o plasma sangüíneo em pH 7,4

$k_{1a} = 6,0 \times 10^{22}$	$k_{2a} = 2,4 \times 10^{22}$
$k_{1b} = 1,0 \times 10^{22}$	$k_{2b} = 4,2 \times 10$[illegible]
$K_1 = 7,0 \times 10^{22}$	$K_2 = 3,6 \times 10$[illegible]

As constantes de ligação são tão grandes que você pode admitir que o Fe^{3+} livre é desprezível. Para iniciar, vamos usar as abreviaturas [T] = [transferrina], [FeT] = $[Fe_aT] + [Fe_bT]$ e $[Fe_2T]$ = $[Fe_2\text{transferrina}]$. Agora podemos escrever
Balanço de massa para a proteína:

$$[T] + [FeT] + [Fe_2T] = 1 \qquad \text{(A)}$$

Balanço de massa para o ferro:

$$\frac{[FeT] + 2[Fe_2T]}{[T] + [FeT] + [Fe_2T]} = [FeT] + 2[Fe_2T] = 0,8 \qquad \text{(B)}$$

Equilíbrio combinado:

$$\frac{K_1}{K_2} = 19_{0,44} = \frac{[FeT]^2}{[T][Fe_2T]} \qquad \text{(C)}$$

Agora você tem três equações com três incógnitas e está apto a lidar com esse problema.

13-18. *Equação de planilha eletrônica para agente de complexação auxiliar.* Considere a titulação de uma solução do metal M (concentração = C_m, volume inicial = V_m) com uma solução de EDTA (concentração = C_{EDTA}, volume adicionado = V_{EDTA}) na presença de um ligante de complexação auxiliar (tal como a amônia). Seguindo o procedimento geral de dedução na Seção 13-4 para mostrar que a equação principal para a titulação é

$$\phi = \frac{C_{EDTA}V_{EDTA}}{C_mV_m} = \frac{1 + K_f''[M]_{tot} - \dfrac{[M]_{tot} + K_f''[M]_{tot}^2}{C_m}}{K_f''[M]_{tot} + \dfrac{[M]_{tot} + K_f''[M]_{tot}^2}{C_{EDTA}}}$$

onde K_f'' é a constante de formação condicional na presença do agente complexante auxiliar no pH fixado da titulação (Eq. 13-18) e $[M]_{tot}$ é a concentração total do metal não ligado ao EDTA. $[M]_{tot}$ é o mesmo que C_M na Eq. 13-15. (Trocamos o símbolo para evitar confusão entre C_M e C_m.) A equação acima é a mesma que a Eq. 13-11, com [M] substituído por $[M]_{tot}$ e K_f substituído por K_f''.

13-19. *Agente de complexação auxiliar.* Para este exercício, use a equação deduzida no Problema 13-18.
(a) Prepare uma planilha eletrônica para reproduzir os três pontos (20, 50 e 60 mL) calculados na titulação do zinco com EDTA na presença de amônia no exemplo na Seção 13-5.
(b) Use sua planilha eletrônica para plotar a curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução 0,0500 M de Ni^{2+} por uma solução 0,100 M de EDTA em pH 11,00 na presença de oxalato a 0,100 M como ligante auxiliar.

13-20. *Uma planilha eletrônica para a formação dos complexos ML e ML_2.* Considere a titulação de uma solução do metal M (concentração = C_m, volume inicial = V_m) com uma solução do ligante L (concentração = C_l, volume inicial = V_l), que pode formar complexos 1:1 e 2:1:



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

Sejam α_M a fração do metal na forma M, α_{ML} a fração na forma ML e α_{ML_2} a fração na forma ML_2. Seguindo a dedução na Seção 13-5, você pode mostrar que essas frações são dadas por

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

As concentrações de ML e ML_2 são

$$[ML] = \alpha_{ML}\frac{C_mV_m}{V_m + V_l} \qquad [ML_2] = \alpha_{ML_2}\frac{C_mV_m}{V_m + V_l}$$

porque $C_mV_m/(V_m + V_l)$ é a concentração total de todo o metal na solução. O balanço de massa para o ligante é

$$[L] + [ML] + 2[ML_2] = \frac{C_lV_l}{V_m + V_l}$$

Substituindo as expressões para [ML] e $[ML_2]$ no balanço de massa, mostre que a equação principal para a titulação do metal pelo ligante é

$$\phi = \frac{C_lV_l}{C_mV_m} = \frac{\alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + ([L]/C_m)}{1 - ([L]/C_l)}$$

13-21. *Titulação de M com L para formar ML e ML_2.* Use a equação deduzida no Problema 13-20, onde M é Cu^{2+} e L é acetato. Considere a adição de uma solução 0,500 M de acetato a 10,00 mL de uma solução 0,0500 M de Cu^{2+} em pH 7,00 (de modo que todo o ligante está presente como $CH_3CO_2^-$, e não como CH_3CO_2H). As constantes de formação para $Cu(CH_3CO_2)^+$ e $Cu(CH_3CO_2)_2$ são dadas no Apêndice I. Construa uma planilha eletrônica na qual a entrada é pL e o resultado é (a) [L]; (b) V_l; (c) [M]; (d) [ML]; (e) $[ML_2]$. Prepare um gráfico mostrando as concentrações de L, M, ML e ML_2 com V_l variando de 0 a 3 mL.

Indicadores de Íons Metálicos

13-22. Explique por que a mudança do vermelho para o azul na Reação 13-19 ocorre subitamente no ponto de equivalência em vez de gradualmente através de toda a titulação.

13-23. Liste quatro métodos para detectar o ponto final de uma titulação com EDTA.

13-24. O íon cálcio foi titulado com EDTA em pH 11, usando calmagita como indicador (Tabela 13-3). Qual é a principal espécie de calmagita em pH 11? Que cor foi observada antes do ponto de equivalência? E após o ponto de equivalência?

13-25. O violeta pirocatecol (Tabela 13-3) pode ser usado como um indicador de íons metálicos em uma titulação com EDTA. O procedimento é como se segue:

1. Adicione um excesso conhecido de solução de EDTA à amostra desconhecida do íon metálico.
2. Ajuste o pH com um tampão apropriado.
3. Titule o excesso de quelato com uma solução-padrão de Al^{3+}.

Dos seguintes tampões disponíveis, selecione o melhor tampão e estabeleça que mudança de cor deverá ser observada no ponto final. Explique sua resposta.
(a) pH 6-7 (b) pH 7-8 (c) pH 8-9 (d) pH 9-10

Técnicas de Titulação com EDTA

13-26. Dê três circunstâncias nas quais uma titulação de retorno com EDTA pode ser necessária.

13-27. Descreva o que é feito em uma titulação de deslocamento e dê um exemplo.

13-28. Dê um exemplo do uso de um agente de mascaramento.

13-29. O que se entende por água dura? Explique a diferença entre dureza temporária e dureza permanente.

13-30. Quantos mililitros de uma solução 0,0500 M de EDTA são necessários para reagir com 50,0 mL de uma solução 0,0100 M de Ca^{2+}? E com 50,0 mL de uma solução 0,0100 M de Al^{3+}?

13-31. Cinqüenta mililitros de uma amostra contendo Ni^{2+} foram tratados com 25,0 mL de uma solução 0,0500 M de EDTA para complexar todo o Ni^{2+} e deixar um excesso de EDTA em solução. O excesso de EDTA foi então titulado de volta, precisando de 5,00 mL de uma solução 0,0500 M de Zn^{2+}. Qual é a concentração de Ni^{2+} na solução original?

13-32. Uma alíquota de 50,0 mL de uma solução contendo 0,450 g de $MgSO_4$ (PM 120,37) em 0,500 L precisou de 37,6 mL de uma solução de EDTA para titulação. Quantos miligramas de $CaCO_3$ (PM 100,09) irão reagir com 1,00 mL dessa solução de EDTA?

13-33. Um mililitro de uma amostra desconhecida contendo Co^{2+} e Ni^{2+} foi tratado com 25,00 mL de uma solução 0,03872 M de EDTA. Uma titulação de retorno com uma solução 0,02127 M de Zn^{2+} em pH 5 requereu 23,54 mL para atingir o ponto final, utilizando o laranja de xilenol como indicador. Dois mililitros da amostra desconhecida foram passados através de uma coluna de resina trocadora de íons que retém mais o Co^{2+} que o Ni^{2+}. O Ni^{2+} que passou através da coluna foi tratado com 25,00 mL de uma solução 0,03872 M de EDTA e precisou de 25,63 mL de uma solução 0,02127 M de Zn^{2+} para uma titulação de retorno. O Co^{2+} emergiu da coluna depois. Ele, também, foi tratado com 25,00 mL de uma solução 0,03872 M de EDTA. Quantos mililitros de uma solução 0,02127 M de Zn^{2+} serão necessários para a titulação de retorno?

13-34. Cinqüenta mililitros de uma solução contendo Ni^{2+} e Zn^{2+} foram tratados com 25,0 mL de uma solução 0,0452 M de EDTA para ligar todo o metal. O excesso de EDTA que não reagiu precisou de 12,4 mL de uma solução 0,0123 M de Mg^{2+} para a reação completa. Um excesso do reagente 2,3-dimercapto-1-propanol foi então adicionado para deslocar o EDTA do zinco. Outros 29,2 mL da solução de Mg^{2+} foram necessários para a reação com o EDTA liberado. Calcule a molaridade do Ni^{2+} e do Zn^{2+} na solução original.

13-35. O íon sulfeto foi determinado por titulação indireta com EDTA. A uma solução contendo uma mistura de 25,00 mL de uma solução 0,04332 M de $Cu(ClO_4)_2$ mais 15 mL de um tampão acetato 1 M (pH 4,5) foram adicionados 25,00 mL de uma amostra desconhecida de sulfeto com agitação vigorosa. O CuS precipitado foi filtrado e lavado com água quente. Adicionou-se então solução de amônia ao filtrado (que contém excesso de Cu^{2+}) até que se observasse a cor azul do $Cu(NH_3)_4^{2+}$. A titulação com uma solução 0,03927 M de EDTA precisou de 12,11 mL para atingir o ponto final utilizando murexida como indicador. Calcule a concentração molar do sulfeto na amostra desconhecida.

13-36. *Determinação indireta do césio com EDTA.* O íon césio não forma um complexo forte com EDTA, mas pode ser analisado pela adição de um excesso conhecido de $NaBiI_4$ em ácido acético concentrado resfriado contendo excesso de NaI. $Cs_3Bi_2I_9$ sólido é precipitado, filtrado e removido. O excesso amarelo de BiI_4^- é então titulado com solução de EDTA. O ponto final ocorre quando a cor amarela desaparece. (O tiossulfato de sódio é usado na reação para evitar que o I^- liberado seja oxidado pelo O_2 do ar à solução aquosa amarela de I_2.) A precipitação é favoravelmente seletiva para o Cs^+. Os íons Li^+, Na^+, K^+ e baixas concentrações de Rb^+ não interferem; o Tl^+, contudo, sim. Suponha que 25,00 mL de uma amostra desconhecida contendo Cs^+ foram tratados com 25,00 mL de uma solução 0,08640 M de $NaBiI_4$ e o BiI_4^- que não reagiu precisou de 14,24 mL de uma solução 0,0437 M de EDTA para a titulação completa. Encontre a concentração de Cs^+ na amostra desconhecida.

Juntando as Peças

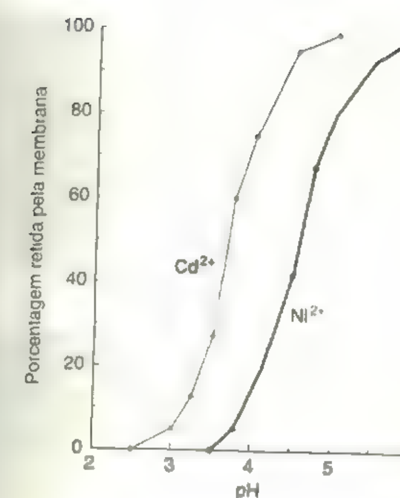
13-37. Alíquotas de uma solução de um único íon metálico foram tituladas com EDTA e dois indicadores diferentes. Os resultados de medidas repetidas são mostrados a seguir. Os dois indicadores possuem resultados equivalentes no nível de confiança de 95%?

Violeta de pirocatecol: 2,034, 2,048, 2,000, 2,055, 2,018, 2,022 mM

Laranja de xilenol: 2,044, 2,053, 2,061, 2,030, 2,049 mM

13-38. Uma titulação com EDTA foi usada para monitorar periodicamente a concentração de um íon metálico em um processo industrial. Longa experiência com o método mostrou que o valor médio foi 0,1664 M com um desvio padrão de 0,0028 M.
(a) Que porcentagem das medidas é esperada na faixa de 0,1700 a 0,1750 M?
(b) Que porcentagem se espera que exceda 0,1750 M?
(c) Para monitorar o processo, você planejou retirar uma amostra do fluxo de produção e conduzir análises em quadruplicata. Explique como você juntará as linhas de ação e advertência se estivesse esboçando um gráfico de controle para esse processo.

13-39. **(a)** Um método envolvendo *ultrafiltração* foi proposto para remover cátions metálicos de um resíduo industrial. A ultrafiltração é relacionada com a *diálise*, descrita no Boxe 27-1. Na ultrafiltração, uma solução contendo moléculas grandes e pequenas é forçada, sob pressão, a fluir através de uma membrana semipermeável cujos poros são grandes o suficiente para a passagem das moléculas pequenas, mas não são grandes o suficiente para a passagem das moléculas grandes. Para seqüestrar íons metálicos, um polímero hidrossolúvel contendo muitos grupos carboxila ($—CO_2H$) pode ligar-se a cátions. Quando o líquido é concentrado por ultrafiltração, moléculas pequenas e solvente passam através da membrana, mas o polímero contendo cátions indesejáveis é retido. Faça um esboço desse processo e explique como ele pode ser usado para concentrar metais de uma água de despejo.
(b) O efeito do pH na ultrafiltração de dois cátions é mostrado na figura. Explique a forma dessas curvas. Qual metal possui maior constante de formação para ligar-se ao polímero?



Efeito do pH na retenção do íon metálico durante a ultrafiltração da água de despejo contendo polímero metal-ligante. [Dados de K. E. Geckeler and K. Volchek, *Environ. Sci. Tech.* **1996**, *30*, 725.]

Notas e Referências

1. Uma discussão do efeito quelato e da função de fatores que não a entropia é encontrada em artigos de J. J. R. Fraústo da Silva, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 390; e C.-S. Chung, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 1062.

2. Aplicando o pK_1 a 25°C, μ = 1,0 M. Os outros valores mostram aplicação a 20°C. μ = 0,1 M. [A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), p. 204.]

3. H_4Y pode ser secado a 140°C por 2 h e usado como um padrão primário. Ele pode ser dissolvido adicionando-se solução de NaOH de um frasco plástico. Uma solução de NaOH de um frasco de vidro não pode ser usada porque contém metais alcalino-terrosos lixiviados do vidro. O $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ em grau reagente contém ~0,3% de excesso de água. Ele pode ser usado dessa forma com correção adequada para a massa de água em excesso, ou secado até a composição $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ a 80°C.

4. R. L. Barnett and V. A. Uchtman, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2674.

5. J. S. Bradshaw and R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 338; *Chem. Eng. News*, 22 January 1996, p. 56; R. M. Izatt, R. L. Bruening, M. L. Bruening, B. J. Tarbet, K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, and J. J. Christensen, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1825; R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, and R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, 1721.

6. Para maior discussão do equilíbrio metal-ligante com numerosos exemplos, incluindo a química da ligação do metal no sangue, veja P. Letkeman, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 165; e A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González and J. G. Ibanez, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 1099.

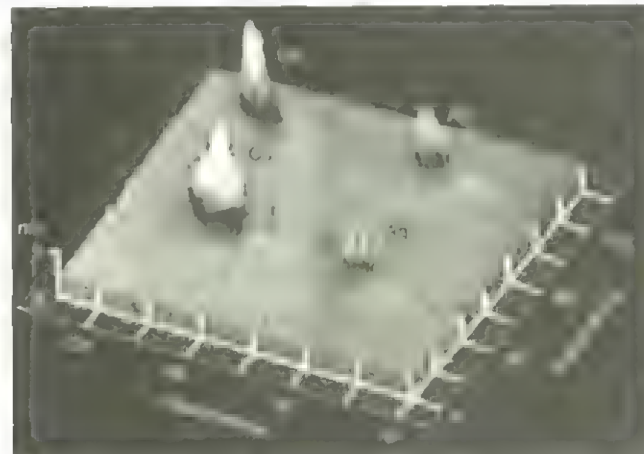
7. G. Schwarzenbach and H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, H. M. N. H. Irving, trans. (London: Methuen, 1969); H. A. Flaschka, *EDTA Titrations* (New York: Pergamon Press, 1959); e C. N. Reilley, A. J. Barnard, Jr., and R. Puschel in L. Meites, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry* (New York: McGraw-Hill, 1963), pp. 3-76-3-234.

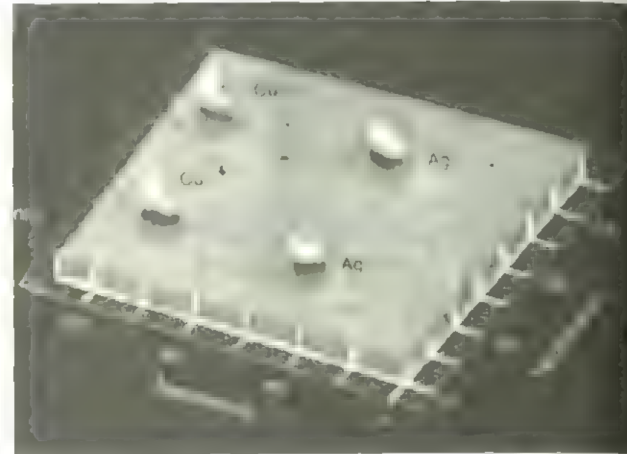
8. M. E. Watanabe, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 182A; *Chem. Eng. News*, 13 January 1997, p. 21; J. W. Huang, J. Chen, W. R. Berti, and S. D. Cunningham, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 800; M. J. Blaylock, D. E. Salt, S. Dushenkov, O. Zakharova, C. Gussman, Y. Kapulnik, B. D. Ensley, and I. Raskin, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 860; D. E. Salt, I. J. Pickering, R. C. Prince, D. Gleba, S. Dushenkov, R. D. Smith and I. Raskin, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1636.

9. A titulação indireta com EDTA de *cátions* monovalentes é descrita por I. M. Yurist, M. M. Talmud, and P. M. Zaitsev, *J. Anal. Chem. USSR* **1987**, *42*, 911.

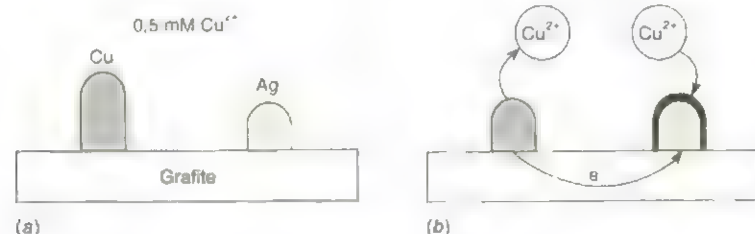
10. O indicador ácido 2-[(4-ácido feniltioacético)azo]-1,8-diidronaftaleno-3,6-dissulfônico elimina a interferência de numerosos íons metálicos sem a necessidade de agente de mascaramento. [D. P. S. Rathore, P. K. Bhargava, M. Kumar and R. K. Talra, *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 173.]

Uma Pilha Galvânica em Escala Atômica


(a)


(b)

Pilha galvânica em escala atômica. (a) Tempo 0. (b) Após 45 min. [De W. Li, J. A. Virtanen, and R. M. Penner, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6529. Cortesia R. M. Penner, Universidade da Califórnia, Irvine.]



Pilhas galvânicas, **como a bateria de sua calculadora, produzem eletricidade através de reações químicas. Uma das menores pilhas galvânicas já observadas está apresentada na imagem do microscópio eletrônico de varredura nesta página. Em (a) existem dois montes de prata à direita e dois montes de cobre à esquerda, depositados eletroquimicamente em uma superfície de grafite. Os montes têm cerca de 50 a 80 átomos de diâmetro e de 7 a 20 átomos de altura. A imagem (b) mostra que, após 45 minutos em solução 0,5 mM de $CuSO_4$ alguma quantidade de cobre é dissolvida e uma fina camada de cerca de 2 átomos de cobre é depositada sobre a prata.**

Com a dissolução do cobre metálico, os elétrons abandonados passam através do grafite até a prata. Aí, eles reagem com os íons Cu^{2+} da solução, e a camada de cobre cresce em cima da prata. Esse processo é termodinamicamente favorecido somente para uma ou duas camadas de átomos de cobre, e então o processo cessa. Essa menor bateria do mundo não é muito útil, mas baterias maiores induzidas por reações químicas espontâneas nos ajudam todos os dias.[1]

CAPÍTULO 14

Fundamentos da Eletroquímica

Um ramo importante da química analítica utiliza medidas elétricas com fins analíticos, tais como as medidas de neurotransmissores da célula presente na abertura do Capítulo 1. Um outro mecanismo eletroquímico, o microscópio eletrônico de varredura, enquadra um minúsculo eletrodo sobre a superfície e usa medidas de corrente elétrica para discernir a característica em escala atômica da superfície. As imagens da página de abertura deste capítulo foram criadas por um instrumento assim. A eletroquímica é utilizada não só para medidas químicas mas também para construir minúsculas estruturas, como os pilares de cobre e prata na página de abertura e as camadas de materiais em vários *chips* eletrônicos.

Neste capítulo estudaremos os conceitos fundamentais da eletricidade e das células eletroquímicas. Os princípios que desenvolveremos serão os fundamentos para medidas potenciométricas, análises eletrogravimétricas e coulométricas, métodos polarográficos e amperométricos nos próximos quatro capítulos.

14-1 Conceitos Básicos

Uma **reação redox** envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Uma espécie é considerada **oxidada** quando *perde elétrons*. Ela é **reduzida** quando *ganha elétrons*. Um **agente oxidante**, também chamado um **oxidante**, apanha elétrons de uma outra substância e torna-se reduzido. Um **agente redutor**, também chamado um **redutor**, fornece elétrons para uma outra substância e é oxidado no processo. Na reação



$$\underset{\text{Agente oxidante}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Agente redutor}}{V^{2+}} \rightarrow Fe^{2+} + V^{3+} \quad (14\text{-}1)$$



$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$



$$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$$

o Fe^{3+} é o agente oxidante porque retira elétrons do V^{2+}, que é o agente redutor porque fornece um elétron para o Fe^{3+}. O Fe^{3+} é reduzido, e o V^{2+} é oxidado com o prosseguimento da reação da esquerda para a direita. O Apêndice D revê os números de oxidação e o balanceamento das equações redox.

Oxidação: perda de elétrons
Redução: ganho de elétrons
Agente oxidante: recebe elétrons
Agente redutor: doa elétrons

Química e Eletricidade

Quando os elétrons de uma reação redox fluem através de um circuito elétrico, podemos aprender algo sobre a reação medindo a tensão e a corrente no circuito. Veremos rapidamente que a corrente elétrica em uma pilha eletrolítica é proporcional à taxa da reação. A potência da pilha é proporcional à mudança da energia livre para a reação eletroquímica. Em técnicas tais como a polarografia, a potência pode ser usada para identificar os reagentes.

Carga Elétrica

A carga elétrica (q) é medida em **coulombs** (C). A magnitude da carga de um simples elétron é $1{,}602 \times 10^{-19}$ C, então 1 mol de elétrons possui uma carga de $9{,}649 \times 10^4$ C, que é chamada de **constante de Faraday** (F) (96.485,309 C/mol).

Relação entre carga e número de moles:

$$\underset{\text{Coulombs}}{q} = \underset{\text{número de moles}}{n} \cdot \underset{\frac{\text{Coulombs}}{\text{Mol}}}{F} \qquad (14\text{-}2)$$

EXEMPLO Relacionando Coulombs à Grandeza de uma Reação

Se 5,585 g de Fe^{3+} foram reduzidos na Reação 14-1, quantos coulombs de carga devem ter sido transferidos do V^{2+} para o Fe^{3+}?

SOLUÇÃO Primeiro, verificamos que 5,585 g de Fe^{3+} são iguais a 0,1000 mol de Fe^{3+}. Como cada íon Fe^{3+} necessita de um elétron na Reação 14-1, 0,1000 mol de elétrons deve ser transferido. Utilizando a constante de Faraday, verificamos que 0,1000 mol de elétrons corresponde a

$$(0{,}1000 \text{ mol e}^-)\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}\right) = 9{,}649 \times 10^3 \text{ C}$$

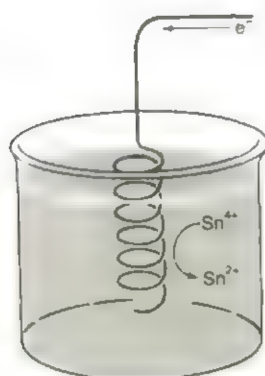


Fig. 14-1 Corrente de elétrons dentro de uma espiral de Pt na qual os íons Sn^{4+} em solução são reduzidos a íons Sn^{2+}. Esse processo pode não acontecer espontaneamente porque não existe um circuito completo. Se Sn^{4+} for reduzido nesse eletrodo de Pt, outras espécies devem ser oxidadas em algum outro lugar.

Corrente Elétrica

A quantidade de carga que circula a cada segundo através de um circuito é chamada de **corrente**. A unidade de corrente é o **ampère**, abreviado A. Uma corrente de um ampère representa a carga de um coulomb por segundo que circula por um ponto em um circuito.

EXEMPLO Relacionando Corrente com a Taxa de Reação

Suponha que elétrons são repelidos dentro de um fio de platina imerso numa solução contendo Sn^{4+} (Fig. 14-1), que é reduzido a Sn^{2+} numa taxa (velocidade) constante de 4,24 mmol/h. Qual a quantidade de corrente que circula na solução?

SOLUÇÃO *Dois* elétrons são necessários para reduzir *um* íon Sn^{4+}:



$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

Se o Sn^{4+} reage a uma taxa de 4,24 mmol/h, os elétrons circulam numa taxa de 2(4,24) = 8,48 mmol/h, o que corresponde a

$$\frac{8{,}48 \text{ mmol/h}}{3\,600 \text{ s/h}} = 2{,}356 \times 10^{-3} \text{ mmol/s} = 2{,}356 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

Para encontrar a corrente, convertemos moles de elétrons por segundo em coulombs por segundo:

$$\text{corrente} = \frac{\text{carga}}{\text{tempo}} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \frac{\text{mol}}{\text{segundo}} \cdot \frac{\text{coulombs}}{\text{mol}}$$

$$= \left(2{,}356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)$$

$$= 0{,}227 \text{ C/s} = 0{,}227 \text{ A}$$

Uma corrente de 0,227 A também pode ser expressa como 227 mA.

No exemplo anterior, encontramos um **eletrodo** de Pt, que conduz os elétrons para dentro ou para fora da espécie química envolvida na reação redox. A platina é utilizada comumente como um eletrodo *inerte*; ela não participa da química redox, exceto como condutora de elétrons.

Tensão, Trabalho e Energia Livre

A diferença em um **potencial elétrico** (E) entre dois pontos é a medida do trabalho que é necessário (ou pode ser realizado) quando uma carga elétrica se move de um ponto ao outro. A diferença de potencial é medida em **volts** (V). O trabalho tem as dimensões de energia, cuja unidade é o joule (J).

Quando uma carga, q, se move durante uma diferença de potencial*, E, o trabalho realizado é

Relação entre trabalho e potência:

$$\underset{\text{Joules}}{\text{trabalho}} = \underset{\text{Volts}}{E} \cdot \underset{\text{Coulombs}}{q} \qquad (14\text{-}3)$$

Um **joule** de energia é ganho ou perdido quando um *coulomb* de carga é deslocado entre pontos cujos potenciais diferem de um volt. A Eq. 14-3 nos mostra que as dimensões de volts são joules por coulomb (1V = 1 J/C).

EXEMPLO Trabalho Elétrico

Quanto trabalho é necessário para deslocar 2,36 mmol de elétrons durante uma diferença de potencial de 1,05 V?

SOLUÇÃO Para se usar a Eq. 14-3, devemos converter moles de elétrons em carga de coulombs. A relação é simplesmente

$$q = nF = (2{,}36 \times 10^{-3} \text{ mol})\,(9{,}649 \times 10^4 \text{ C/mol}) = 2{,}277 \times 10^2 \text{ C}$$

O trabalho necessário é

$$\text{trabalho} = E \cdot q = (1{,}05 \text{ V})\,(2{,}277 \times 10^2 \text{ C}) = 239 \text{ J}$$

Quanto maior for a diferença de potencial entre dois pontos, mais forte será o "empurrão" no caminho da partícula carregada entre esses pontos. Uma bateria de 12 V "empurra" os elétrons por um circuito oito vezes mais forte do que uma pilha seca de 1,5 V.

A variação de energia livre, ΔG, para uma reação química conduzida reversivelmente em temperatura e pressão constantes é igual ao trabalho elétrico máximo possível que pode ser realizado pela reação na sua vizinhança.

$$\text{trabalho realizado nas vizinhanças} = -\Delta G \qquad (14\text{-}4)$$

O sinal negativo na Eq. 14-4 indica que a energia livre de um sistema diminui quando o trabalho é realizado na sua vizinhança.

Combinando as Eqs. 14-2, 14-3 e 14-4, produz-se uma relação de maior importância para a química:

$$\Delta G = -\text{trabalho} = -E \cdot q$$

Relação entre diferença de energia livre e diferença de potencial elétrico:

$$\Delta G = -nFE \qquad (14\text{-}5)$$

*Gasta-se energia para se deslocar diretamente de uma carga a outra. A energia é liberada quando cargas opostas se deslocam diretamente uma para outra.

A Eq. 14-5 relaciona a diferença de energia livre de uma reação química com a diferença de potencial elétrico (i. e., a tensão) que pode ser gerada pela reação.

Lei de Ohm

A **lei de Ohm** estabelece que a corrente, I, que passa através de um circuito é diretamente proporcional à diferença de potencial (tensão) sobre o circuito e inversamente proporcional à **resistência**, R, do circuito*.

$$\textit{Lei de Ohm:} \quad I = \frac{E}{R} \qquad (14\text{-}6)$$

As unidades de resistência são **ohms**, indicadas pelo símbolo grego Ω (ômega). Uma corrente de um ampère circulará por um circuito com uma diferença de potencial de um volt se a resistência do circuito for de um ohm.

Potência

Potência, P, é o trabalho realizado por unidade de tempo. A unidade SI de potência é J/s, mais conhecida como **watt** (W).

$$P = \frac{\text{trabalho}}{s} = \frac{E \cdot q}{s} = E \cdot \frac{q}{s} \qquad (14\text{-}7)$$

Como q/s é a corrente, I, podemos escrever

$$P = E \cdot I \qquad (14\text{-}8)$$

Uma pilha capaz de transferir um ampère numa diferença de potencial de um volt tem uma potência de um watt.

$$\text{potência (watts)} = \text{trabalho por segundo}$$
$$P = E \cdot I = (IR) \cdot I = I^2R$$

EXEMPLO Utilizando a Lei de Ohm

Um diagrama esquemático de um circuito muito simples está demonstrado na Fig. 14-2. A bateria gera uma diferença de potencial de 3,0 V, e o resistor possui uma resistência de 100 Ω. Consideramos que a resistência do fio que conecta a bateria e o resistor é desprezível. Quanto de corrente e de potência a bateria libera nesse circuito?

SOLUÇÃO O fluxo de corrente pelo circuito é

$$I = \frac{E}{R} = \frac{3{,}0\ \text{V}}{100\ \Omega} = 0{,}030\ \text{A} = 30\ \text{mA}$$

A potência produzida pela bateria deve ser

$$P = E \cdot I = (3{,}0\ \text{V})(0{,}030\ \text{A}) = 90\ \text{mW}$$

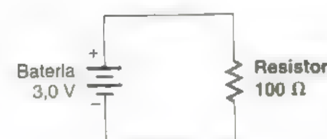


Fig. 14-2 Um circuito elétrico simples com uma bateria e um resistor.

O que acontece à energia necessária para empurrar os elétrons através do circuito? Idealmente, o único lugar no qual a energia é perdida é no resistor. *A energia aparece como calor no resistor.* A potência (90 mW) é igual à razão em que o calor é produzido no resistor.

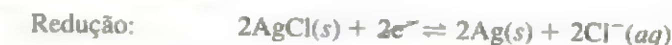
*Quanto maior a tensão, mais a corrente irá circular. Quanto maior a resistência, menos a corrente circulará.

14-2 Pilhas Galvânicas

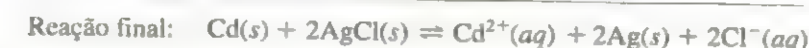
Uma **pilha galvânica** (também chamada de *pilha voltaica*) é uma pilha que utiliza uma reação química *espontânea* para gerar eletricidade. Para executar isso, um reagente deve ser oxidado, e outro deve ser reduzido. Os dois não devem estar em contato um com o outro, senão os elétrons podem simplesmente circular diretamente do agente redutor para o agente oxidante. Em vez disso, os agentes oxidante e redutor estão fisicamente separados, e os elétrons são forçados a circular através de um circuito externo para que possam ir de um reagente ao outro.

Uma Pilha em Ação

A Fig. 14-3 mostra uma pilha galvânica contendo dois eletrodos suspensos em uma solução aquosa de $CdCl_2$. Um eletrodo é um pedaço de cádmio metálico; o outro é um pedaço de prata metálica revestida com AgCl. As reações químicas que ocorrem nessa pilha são


Redução: $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$


Oxidação: $Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^-$


Reação final: $Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$

A reação final é composta de uma reação de redução e uma reação de oxidação; cada uma delas é chamada de **semi-reação**. As duas semi-reações são escritas com números iguais de elétrons, logo sua soma não tem elétrons livres.

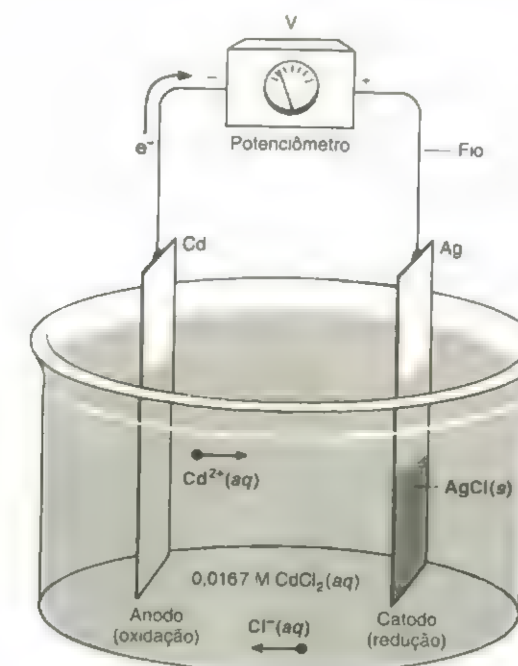


Fig. 14-3 Uma pilha simples. O **potenciômetro** é um mecanismo utilizado para medir a tensão. Seus dois terminais (conectores) são denominados "+" e "−" e são chamados de terminais positivo e negativo, respectivamente. Quando os elétrons circulam dentro do terminal negativo, como nessa ilustração, a tensão é positiva.

A oxidação do Cd metálico — para produzir $Cd^{2+}(aq)$ — libera elétrons que circulam através do circuito para o eletrodo de Ag na Fig. 14-3. Na superfície do eletrodo de Ag, Ag^+ (do AgCl) é reduzido a $Ag(s)$. O cloreto do AgCl vai para a solução. A variação de energia livre da reação final, −150 kJ por mol de Cd, libera a força motriz que impulsiona os elétrons através do circuito.*

*Lembre-se de que ΔG é *negativo* para uma reação espontânea.

EXEMPLO Tensão Produzida por uma Reação Química

Calcule a tensão que pode ser medida pelo potenciômetro da Fig. 14-3.

SOLUÇÃO Como $\Delta G = -150$ kJ/mol de Cd, podemos utilizar a Eq. 14-5 (onde n é o número de moles de elétrons transferidos na reação final balanceada) para escrever

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ mol})\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)}$$

$$= +0{,}777 \text{ J/C} = +0{,}777 \text{ V}$$

Uma reação química espontânea (ΔG negativo) produz uma *tensão positiva*. (Lembre-se: 1 J/C = 1 volt.)

Os químicos definem o eletrodo no qual ocorre a *redução* como **catodo**. O **anodo** é o eletrodo no qual ocorre a *oxidação*. Na Fig. 14-3, a Ag é o catodo porque a redução ocorre em sua superfície ($2AgCl + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$), e o Cd é o anodo porque ele é oxidado ($Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$).

Ponte Salina

Considere a pilha na Fig. 14-4 (que é um *curto-circuito*), na qual as reações estão projetadas para serem


Catodo: $2Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$


Anodo: $Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^-$


Reação final: $Cd(s) + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ (14-9)

A reação final é espontânea, porém uma pequena corrente passa pelo circuito porque os íons Ag^+ não são forçados a se reduzirem no eletrodo de Ag. Os íons Ag^+ presentes na solução podem reagir diretamente na superfície do $Cd(s)$, dando a mesma reação final sem corrente de elétrons através do circuito externo.

Podemos separar os reagentes dentro de duas *semipilhas* se conectarmos as duas metades com uma **ponte salina**, como mostra a Fig. 14-5. A ponte salina consiste em um tubo em U recheado com um gel contendo KNO_3 (ou outro eletrólito que não afete a reação da pilha). As extremidades da ponte são cobertas com placas de vidro poroso que

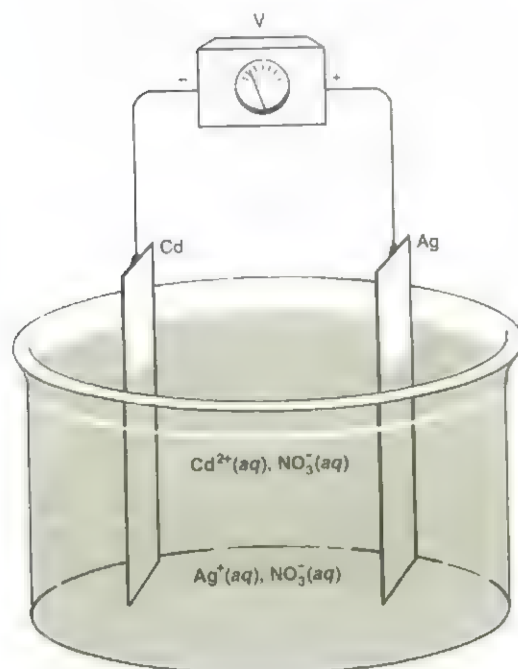


Fig. 14-4 Uma pilha que não irá funcionar. A solução contém $Cd(NO_3)_2$ e $AgNO_3$.

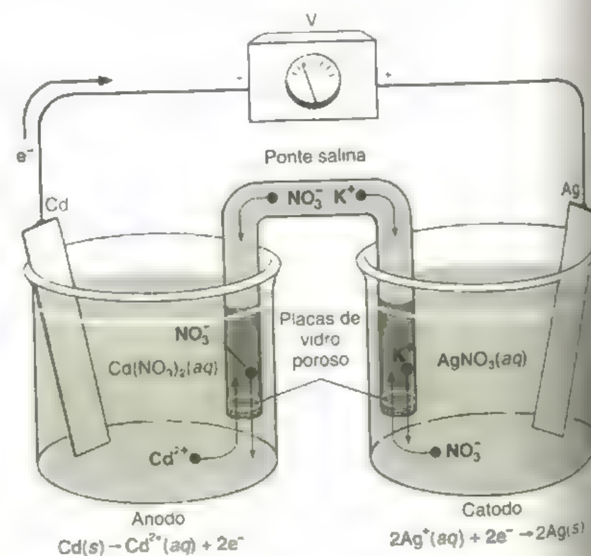


Fig. 14-5 Uma pilha que funciona — graças à ponte salina!

permitem a difusão dos íons mas diminuem a mistura das soluções dentro e fora da ponte. Quando a pilha galvânica está operando, o K^+ da ponte migra para dentro do compartimento do catodo e uma pequena quantidade de NO_3^- migra do catodo para a ponte. A migração dos íons contrabalança exatamente o desenvolvimento de carga que de outra forma pode ocorrer como uma corrente de elétrons para o eletrodo de prata. A migração de íons para fora da ponte é maior que a migração de íons para dentro dela porque a concentração do sal na ponte é muito maior que a concentração nas semipilhas. No lado esquerdo da ponte salina, o NO_3^- migra para o compartimento do anodo e uma pequena quantidade de Cd^{2+} migra para dentro da ponte para evitar uma sobrecarga positiva que poderia ocorrer.

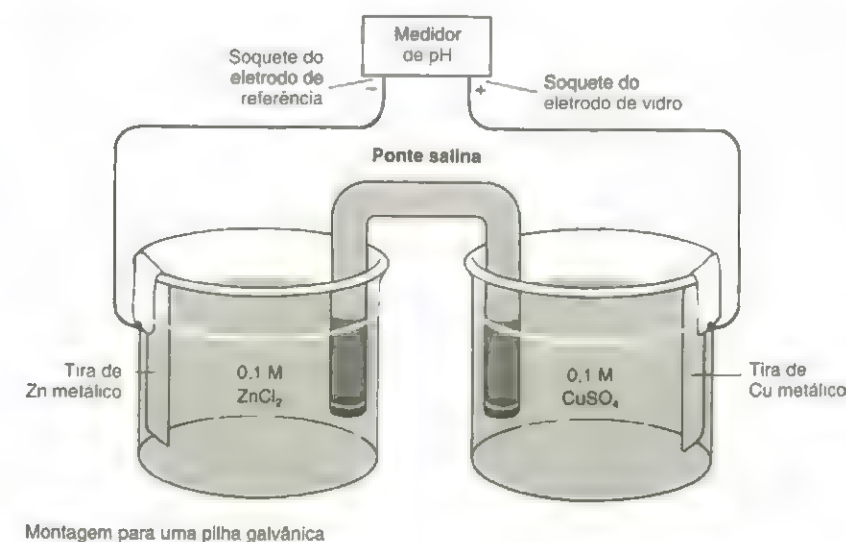
O objetivo de uma ponte salina é manter a neutralidade elétrica (nenhuma produção de carga) por toda a pilha. Veja a Demonstração 14-1.



Para reações que não envolvem Ag^+ ou outras espécies que reagem com Cl^-, a ponte salina normalmente contém KCl como eletrólito. Uma típica ponte salina é preparada pelo aquecimento de 3 g de ágar com 30 g de KCl em 100 mL de água até se obter uma solução clara. A solução é vertida em um tubo em U e deixada que se torne um gel. A ponte é armazenada em solução aquosa saturada com KCl.

Demonstração 14-1 A Ponte Salina Humana

Uma ponte salina é um meio iônico com uma parede *semipermeável* em cada ponta. Pequenas moléculas e íons podem atravessar uma parede semipermeável, mas moléculas grandes não podem. Você pode demonstrar uma ponte salina "própria" recheando um tubo em U com ágar-ágar e KCl (como descrito na seção Ponte Salina) e construindo a pilha mostrada aqui. O medidor de pH é um potenciômetro cujo terminal negativo é ligado ao eletrodo de referência.



Montagem para uma pilha galvânica

Você deve ser capaz de escrever as duas semi-reações para essa pilha e utilizar a equação de Nernst (14-15) para calcular a tensão teórica. Meça a tensão com uma ponte salina convencional. Então troque a ponte salina por uma feita com papel de filtro embebido em solução de NaCl, e meça a tensão novamente. Finalmente, troque o papel de filtro pelos dois dedos da mesma mão e meça a tensão de novo. O corpo humano é como um depósito de sal em uma membrana semipermeável. Pequenas diferenças na tensão observadas quando a ponte salina é trocada podem ser atribuídas ao potencial de junção discutido na Seção 15-3. Para provar que é difícil de distinguir um professor de química de um cachorro-quente, utilize um cachorro-quente como uma ponte salina[2] e meça a tensão novamente.



Desafio Cento e oitenta estudantes do Virginia Polytechnic Institute e da State University fizeram uma ponte salina ficando de mãos dadas.[3] Com as mãos molhadas, as resistências foram diminuídas de 10^6 Ω para 10^4 Ω por estudante. A sua turma pode bater esse recorde?

Notação em Linha

Pilhas eletroquímicas são descritas por uma notação que emprega apenas dois símbolos:

| fronteira da fase || ponte salina

O símbolo da ponte salina || representa a fronteira das duas fases de cada lado da ponte.

A pilha na Fig. 14-3 é representada pelo *diagrama de linhas*:



$$Cd(s)\,|\,CdCl_2(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$$

Cada limite de fase é indicado por uma linha vertical. Os eletrodos estão indicados à extrema esquerda e à extrema direita do diagrama. A pilha na Fig. 14-5 é



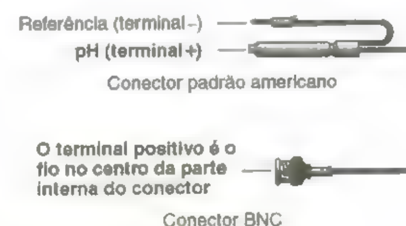
$$Cd(s)\,|\,CdCl_2(aq)\,\|\,AgNO_3(aq)\,|\,Ag(s)$$

14-3 Potenciais Padrões

A tensão medida na experiência na Fig. 14-5 é a diferença no potencial elétrico entre o eletrodo de Ag à direita e o eletrodo de Cd à esquerda. A tensão indica quanto de trabalho deve ser realizado pela circulação dos elétrons de um lado para o outro (Eq. 14-3). O potenciômetro (voltímetro) indica a tensão positiva quando os elétrons circulam para o terminal negativo, como mostra a Fig. 14-5. Se os elétrons circulam de outra forma, a tensão é negativa.



Algumas vezes o terminal negativo de um voltímetro é denominado "comum". Ele pode estar colorido de preto e o terminal positivo de vermelho. Quando o medidor de pH é utilizado como potenciômetro, o terminal positivo é muito utilizado para se conectar o eletrodo de pH. O terminal negativo é onde se conecta o eletrodo de referência. Em uma conexão BNC, o fio do meio é a entrada positiva, e a conexão de fora é a entrada negativa.



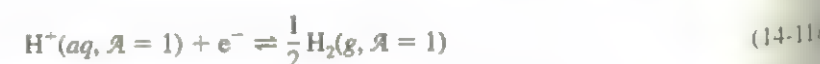
Para prever a tensão que será verificada quando semipilhas diferentes são conectadas umas às outras, o **potencial padrão de redução** (E°) de cada semipilha é medido por um experimento mostrado em uma forma idealizada na Fig. 14-6. A semi-reação de interesse neste diagrama é



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \tag{14-10}$$

que ocorre na semipilha da direita conectada ao terminal *positivo* do potenciômetro. O termo *padrão* significa que as atividades de todas as espécies são unitárias. Para a Reação 14-10, isso significa que $\mathcal{A}_{Ag^+} = 1$ e, por definição, a atividade da Ag(s) também é unitária.

A semipilha da esquerda, conectada ao terminal *negativo* do potenciômetro, é chamada de **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH). Ele consiste em uma superfície catalítica de Pt em contato com uma solução ácida na qual $\mathcal{A}_{H^+} = 1$. Um fluxo de $H_2(g)$ borbulhado direto no eletrodo satura a solução com $H_2(aq)$. A atividade do $H_2(g)$ é unitária se a pressão do $H_2(g)$ for de 1 atm. A reação que caminha para o equilíbrio na superfície do eletrodo de platina é



$$H^+(aq, \mathcal{A} = 1) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g, \mathcal{A} = 1) \tag{14-11}$$

Questão Qual é o pH do eletrodo padrão de hidrogênio?

Arbitrariamente, determinamos um potencial zero para o eletrodo padrão de hidrogênio a 25°C. A tensão medida pelo medidor na Fig. 14-6 pode ser, portanto, *determinada* para a Reação 14-10, que ocorre na semipilha da direita. O valor de $E^\circ = +0{,}799$ V medido é o potencial padrão de redução para a Reação 14-10. O sinal positivo nos indica que os elétrons circulam da esquerda para a direita até o medidor.

Escreveremos todas as semi-reações como reações de *redução*. Por convenção, $E^\circ = 0$, para o EPH.

A notação de linhas para a pilha na Fig. 14-6 é



$$Pt(s)\,|\,H_2(g, \mathcal{A} = 1)\,|\,H^+(aq, \mathcal{A} = 1)\,\|\,Ag^+(aq, \mathcal{A} = 1)\,|\,Ag(s)$$

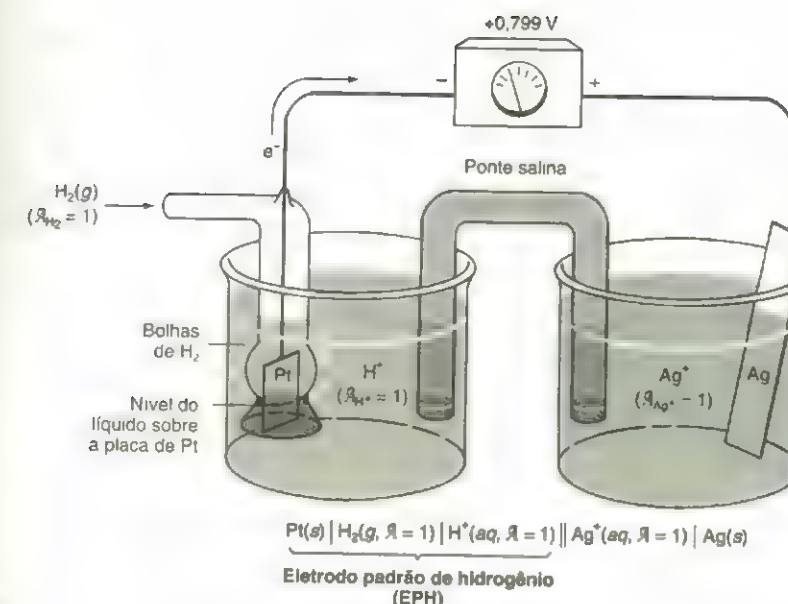


Fig. 14-6 Pilha utilizada para medir o potencial padrão da reação $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Essa pilha é hipotética porque geralmente não é possível ajustar a atividade de uma espécie para 1.

Por convenção, o eletrodo à esquerda (Pt) é fixado ao terminal negativo (referência) do potenciômetro, e o eletrodo à direita é fixado ao terminal positivo. Como o eletrodo padrão de hidrogênio é utilizado com freqüência, abreviamo-no EPH:



$$EPH\,\|\,Ag^+(aq, \mathcal{A} = 1)\,|\,Ag(s)$$

Tenha em mente que o potencial padrão de redução é realmente uma *diferença* de potencial entre o potencial padrão da reação de interesse e o potencial da semi-reação do EPH, que determinamos arbitrariamente como igual a 0.

Sempre fixamos o eletrodo à esquerda do terminal negativo do potenciômetro e o eletrodo à direita do terminal positivo. A tensão lida no medidor é a diferença: tensão = potencial do eletrodo da direita − potencial do eletrodo da esquerda.

Se quisermos medir o potencial padrão de uma semi-reação



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \tag{14-12}$$

devemos construir a pilha



$$EPH\,\|\,Cd^{2+}(aq, \mathcal{A} = 1)\,|\,Cd(s)$$

com a semipilha de cádmio conectada ao terminal positivo do potenciômetro. Nesse caso, observamos uma voltagem *negativa* na pilha de −0,402 V. O sinal negativo significa que os elétrons circulam do Cd para a Pt, uma direção oposta à da pilha na Fig. 14-6.

Desafio Faça um desenho da pilha EPH. || Cd^{2+} (aq, $\mathcal{A}$ = 1) Cd(s) e mostre a direção do fluxo de elétrons.

O Apêndice H contém os potenciais padrões de redução de diversas semi-reações, em ordem alfabética por elemento. Se as semi-reações fossem ordenadas de acordo com o valor descendente de E° (como estão na Tabela 14-1), encontraríamos os agentes oxidantes mais fortes na parte superior à esquerda e os agentes redutores mais fortes na parte inferior à direita. Se conectássemos as duas semipilhas representadas pelas Reações 14-10 e 14-12, o Ag^+ deveria ser reduzido a Ag(s) e o Cd(s) oxidado a Cd^{2+}.

Questão O potencial para a reação $K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$ é − 2,936 V. Esse valor significa que o K^+ é um agente oxidante muito fraco. (Ele não aceita elétrons facilmente.) Isso implica dizer que o K^+ é portanto um bom agente redutor?

Resposta: Não! Para ser um bom agente redutor, o K^+ deveria doar elétrons facilmente (formando K^{2+}), o que ele não faz. (Mas, o grande potencial negativo de redução implica, na realidade que K(s) é um bom agente redutor.)

14-4 A Equação de Nernst

O princípio de Le Châtelier nos indica que, aumentando as concentrações dos reagentes, deslocamos a reação para a direita, e aumentando as concentrações dos produtos, deslocamos a reação para a esquerda. A força motriz líquida para a reação é expressa pela **equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a força motriz sob as condições padrões (E°, o qual se aplica quando todas as atividades são unitárias) e um termo mostrando a dependência nas con-

Tabela 14-1 Seqüência dos potenciais redox

Agente oxidante ⇌ Agente redutor	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2,075
⋮	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
⋮	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0,799
⋮	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339
⋮	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
⋮	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,402
⋮	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2,936
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,040

Aumento da força oxidante ⇑ (de baixo para cima) — Aumento da força redutora ⇓ (de cima para baixo)

centrações dos reagentes. A equação de Nernst nos diz o potencial de uma pilha cujos reagentes não estão com atividade unitária.

Uma reação é espontânea se ΔG é negativo e E é positivo. ΔG° e E° referem-se à variação de energia livre e ao potencial quando as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$.

Desafio Mostre que o princípio de Le Châtelier exige um sinal negativo na frente do quociente da reação na equação de Nernst. *Dica:* Quanto mais favorável uma reação, mais positivo é E.

A Equação de Nernst para uma Semi-Reação

Para a semi-reação



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB$$

a equação de Nernst fornecendo o potencial da semipilha, E, é

$$\textit{Equação de Nernst:} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}\right) \tag{14-13}$$

onde

E° = potencial padrão de redução ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)
R = constante dos gases [8,314510 J/(K · mol) = 8,314510 (V · C)/(K · mol)]
T = temperatura (K)
n = número de elétrons na semi-reação
F = constante de Faraday ($9,6485309 \times 10^4$ C/mol)
$\mathcal{A}_i$ = atividade das espécies i

O termo logarítmico na equação de Nernst é o **quociente da reação, Q**.

$$Q = \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \tag{14-14}$$

Q possui a mesma forma que a constante de equilíbrio, mas as atividades não precisam ter seus valores de equilíbr
Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos de Q porque suas atividades são unitárias (ou próximas d
unidade); as concentrações dos solutos são expressas em moles por litro, e as concentrações dos gases são express
como pressões em atmosferas. Quando todas as atividades são unitárias, $Q = 1$ e $\ln Q = 0$, resultando, assim, em E
E°.

Convertendo o logaritmo natural na Eq. 14-13 em logaritmo na base 10 e inserindo $T = 298,15$ K (25,00 °C
temos a forma mais utilizada da equação de Nernst:

$$\textit{Equação de Nernst a 25°C:} \quad E = E^\circ - \frac{0,05916\ \text{V}}{n} \log\left(\frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}\right) \tag{14-15}$$

O potencial muda de 59,16/n mV para cada mudança no fator de 10 em Q.

O Apêndice A nos mostra como converter ln em log.

EXEMPLO Escrevendo a Equação de Nernst para uma Semi-Reação

Vamos escrever a equação de Nernst para a redução do fósforo branco em fosfina gasosa:



$$\frac{1}{4}P_4(s, \text{branco}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g) \qquad E^\circ = -0,046 \text{ V}$$

SOLUÇÃO Omitimos sólidos do quociente da reação, e a concentração de um gás é expressa como a pressão do gás. Logo, a equação de Nernst é

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{3}\log\left(\frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}\right)$$

EXEMPLO Multiplicar uma Semi-Reação Não Muda E°

Se multiplicarmos uma semi-reação por qualquer fator, E° não mudará (Boxe 14-1). Contudo, o fator n antes do termo logarítmico e a forma do quociente da reação, Q, mudarão. Escrevamos a equação de Nernst para a reação do exemplo anterior, multiplicada por 2:



$$\frac{1}{2}P_4(s, \text{branco}) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2PH_3(g) \qquad E^\circ = -0,046 \text{ V}$$

SOLUÇÃO

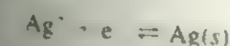
$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{6}\log\left(\frac{P_{PH_3}^2}{[H^+]^6}\right)$$

Ainda que essa equação de Nernst não se assemelhe à do exemplo anterior, o Boxe 14-1 mostra que o valor numérico de E não se modifica. O termo elevado ao quadrado no quociente da reação cancela o valor dobrado de n na frente do termo logarítmico.

Boxe 14-1 E° e a Tensão da Pilha Não Dependem de Como Você Escreve a Reação da Pilha

Multiplicar uma semi-reação por qualquer número não muda o potencial padrão de redução, E°. A razão disso pode ser vista na Eq 14-3. A diferença de potencial entre dois pontos é o trabalho realizado *por coulomb de carga* que determina a diferença de potencial (E = trabalho/q). O trabalho por coulomb é o mesmo se 0,1, 2,3 ou 10^4 coulombs tiverem sido transferidos. O trabalho total é diferente em cada caso, mas o trabalho por coulomb é constante. Logo, não duplicamos E° se multiplicamos uma semi-reação por 2.

Multiplicar uma semi-reação por qualquer número não muda o potencial da semipilha, E. Para verificar isso, considere a reação de uma semipilha de prata escrita com um ou dois elétrons.



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

$$E = E^\circ - 0,05916\log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$$

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right)$$

Essas duas expressões são iguais porque $\log a^b = b \log a$:

$$E^\circ - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right) =$$

$$\frac{2 \cdot 0,05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right) = E^\circ - 0,05916\log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

O expoente dentro do termo logarítmico é sempre cancelado pelo fator $1/n$ que precede o termo logarítmico. O potencial da pilha não pode depender de como você escreve a reação.

A Equação de Nernst para uma Reação Completa

Na Fig. 14-5, o terminal negativo do potenciômetro está conectado ao eletrodo de Cd, e o terminal positivo está conectado ao eletrodo de Ag. A tensão, E, é a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos:

Equação de Nernst para a pilha completa: $$E = E_+ - E_- \qquad (14\text{-}16)$$

onde E_+ é o potencial do eletrodo ligado ao terminal positivo do potenciômetro, e E_- é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo. O potencial de cada semi-reação (*escritas na forma de potenciais de redução*) é regido pela equação de Nernst, como a Eq. 14-13, e a tensão para a reação completa é a diferença entre os dois potenciais das duas semipilhas.

Eis um procedimento para escrever uma reação final de uma pilha e encontrar sua tensão:

Etapa 1. Escreva as semi-reações de *redução* para as duas semipilhas e encontre o E° para cada uma no Apêndice H. Multiplique as semi-reações pelo fator necessário para que cada uma tenha o mesmo número de elétrons. Ao multiplicar uma reação, você *não deve* multiplicar E°.

Etapa 2. Escreva a equação de Nernst para a semi-reação da direita, que está ligada ao terminal positivo do potenciômetro, E_+.

Etapa 3. Escreva a equação de Nernst para a semi-reação da esquerda, que está ligada ao terminal negativo do potenciômetro, E_-.

Etapa 4. Encontre a tensão final de pilha pela subtração: $E = E_+ - E_-$.

Etapa 5. Para escrever a reação final balanceada da pilha, subtraia a semi-reação da esquerda da semi-reação da direita. (Isso é equivalente a inverter a semi-reação da esquerda e somar.)

Se a tensão final da pilha, E ($= E_+ - E_-$), é positiva, a reação final da pilha é espontânea no sentido direto. Se a tensão final da pilha é negativa, a reação é espontânea no sentido inverso.

EXEMPLO A Equação de Nernst para uma Reação Completa

Encontre a tensão da pilha na Fig. 14-5 se a semipilha da direita contiver uma solução 0,50 M de $AgNO_3(aq)$ e a semipilha da esquerda contiver uma solução 0,010 M de $Cd(NO_3)_2(aq)$. Escreva a reação final da pilha e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou inverso.

SOLUÇÃO

Etapa 1. eletrodo da direita: $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E_+^\circ = 0{,}799$ V

eletrodo da esquerda: $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E_-^\circ = -0{,}402$ V

Etapa 2. Equação de Nernst para o eletrodo da direita:

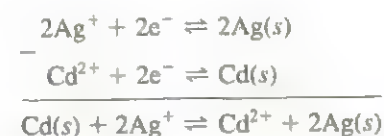
$$E_+ = E_+^\circ - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right) = 0{,}799 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[0{,}50]^2}\right) = 0{,}781 \text{ V}$$

Etapa 3. Equação de Nernst para o eletrodo da esquerda:

$$E_- = E_-^\circ - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Cd^{2+}]}\right) =$$
$$-0{,}402 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[0{,}010]}\right) = -0{,}461 \text{ V}$$

Etapa 4. voltagem da pilha: $E = E_+ - E_- = 0{,}781 - (-0{,}461) = +1{,}242$ V

Etapa 5. Reação final da pilha:



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$$
$$- \quad Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$
$$\overline{Cd(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s)}$$

Como a tensão é positiva, a reação final da pilha é espontânea no sentido direto. O $Cd(s)$ é oxidado e o Ag^+ é reduzido. Os elétrons circulam do eletrodo da esquerda para o eletrodo da direita.

E se você tivesse escrito a equação de Nernst para a semipilha da direita com um elétron em vez de dois?



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

A tensão final da pilha seria diferente da que você calculou? É melhor que não seja, porque a química ainda é a mesma. O Boxe 14-1 mostra que *nem E° nem E dependem de como escrevemos a reação.* O Boxe 14-2 mostra como deduzir os potenciais padrões de redução para as semi-reações que são a soma de outras semi-reações.

Explicações Diferentes para a Mesma Reação

Na Fig. 14-3, a semi-reação da direita pode ser escrita como

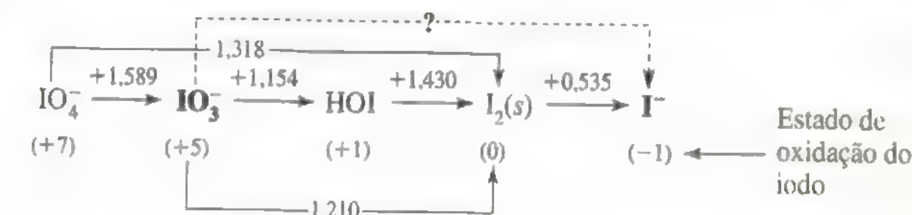
$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E_+^\circ = 0{,}222 \text{ V} \qquad (14\text{-}17)$$



$$E_+ = E_+^\circ - 0{,}05916\log[Cl^-] = 0{,}222 - 0{,}05916\log(0{,}0334) = 0{,}309_3 \text{ V} \qquad (14\text{-}18)$$

Boxe 14-2 Diagramas de Latimer: Como Encontrar o E° para uma Nova Semi-Reação

Um **diagrama de Latimer** exibe os potenciais padrões de redução (E°) e os vários estados de oxidação de um elemento.[4] Por exemplo, em uma solução ácida, são observados os seguintes potenciais padrões de redução:



Vamos escrever a equação balanceada ligando IO_3^- e HOI:



$$IO_3^- \xrightarrow{1{,}154} HOI$$

significando



$$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O$$
$$E^\circ = +1{,}154 \text{ V}$$

Podemos deduzir os potenciais de redução para as setas que não estão mostradas no diagrama. Suponha que você deseja determinar E° para cada reação mostrada pela linha tracejada no diagrama de Latimer, que é



$$\mathbf{IO_3^-} + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons \mathbf{I^-} + 3H_2O$$

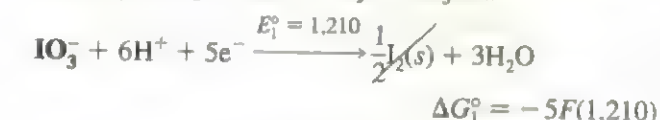
Podemos encontrar E° para essa reação expressando a reação desejada como uma soma das reações cujos potenciais são conhecidos.

A variação de energia livre padrão, ΔG°, para uma reação é dada por

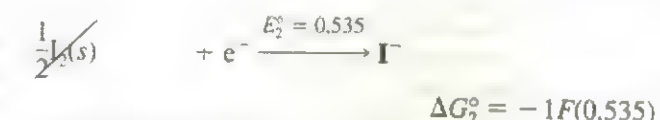
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Quando duas reações são adicionadas, resultando em uma terceira, a soma dos valores individuais de ΔG° deve ser igual ao valor total de ΔG°.

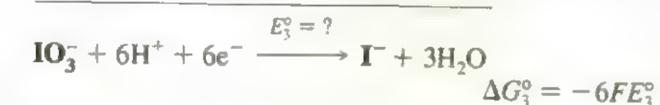
Para aplicar a energia livre ao problema acima, escrevemos duas reações cuja soma é a reação desejada:



$$\mathbf{IO_3^-} + 6H^+ + 5e^- \xrightarrow{E_1^\circ = 1{,}210} \tfrac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O \qquad \Delta G_1^\circ = -5F(1{,}210)$$



$$\tfrac{1}{2}I_2(s) + e^- \xrightarrow{E_2^\circ = 0{,}535} \mathbf{I^-} \qquad \Delta G_2^\circ = -1F(0{,}535)$$



$$\mathbf{IO_3^-} + 6H^+ + 6e^- \xrightarrow{E_3^\circ = ?} \mathbf{I^-} + 3H_2O \qquad \Delta G_3^\circ = -6FE_3^\circ$$

Mas como $\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$, podemos resolver para encontrar E_3°:

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-6FE_3^\circ = -5F(1{,}210) - 1F(0{,}535)$$

$$E_3^\circ = \frac{5(1{,}210) + 1(0{,}535)}{6} = 1{,}098 \text{ V}$$

A concentração de Cl^- na semi-reação da prata foi obtida da solução 0,0167 M de $CdCl_2(aq)$.

Suponha que outro autor, menos elegante, tenha escrito este livro e optado por uma descrição diferente da semi-reação:



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^\circ_+ = 0{,}799\ V \tag{14-19}$$

Esta descrição é tão válida quanto a anterior. Em ambos os casos, o Ag(I) é reduzido a Ag(0).

Se as duas descrições são igualmente válidas, então elas devem obter a mesma tensão. A equação de Nernst para a Reação 14-19 é

$$E_+ = 0{,}799 - 0{,}05916 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

Para encontrar a concentração de Ag^+, devemos utilizar o produto de solubilidade do AgCl. Como a pilha contém 0,0334 M de Cl^- e AgCl sólido, podemos dizer que

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}(\text{para AgCl})}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}0334} = 5{,}4 \times 10^{-9}\ M$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

Colocando esse valor dentro da equação de Nernst acima, temos

$$E_+ = 0{,}799 - 0{,}05916 \log\left(\frac{1}{5{,}4 \times 10^{-9}}\right) = 0{,}309_9\ V$$

que difere do valor calculado na Eq. 14-18 somente por causa da exatidão de K_{ps} e da omissão dos coeficientes de atividade. As Eqs. 14-17 e 14-19 fornecem a mesma tensão porque descrevem a mesma pilha.

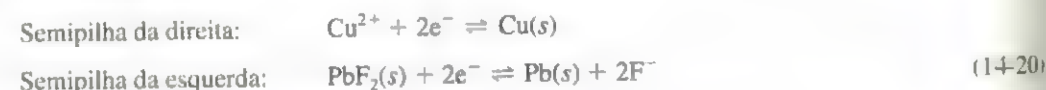
Recomendação para Encontrar as Semi-Reações Apropriadas

Quando você está diante de um esquema de uma pilha ou de um diagrama de linha, primeiro escreva as reações de redução para cada semipilha. Para fazer isso, *olhe para um elemento nos dois estados de oxidação.* Para a pilha



$$Pb(s)\ |\ PbF_2(s)\ |\ F^-(aq)\ \|\ Cu^{2+}(aq)\ |\ Cu(s)$$

vemos o Pb em dois estados de oxidação, como Pb(*s*) e $PbF_2(s)$, e o Cu em dois estados de oxidação, como Cu^{2+} e Cu(*s*). Assim, as semi-reações são



Semipilha da direita: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

Semipilha da esquerda: $PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$ (14-20)

Você pode ter escolhido escrever a semi-reação do Pb como



Semipilha da esquerda: $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ (14-21)

porque você sabe que se $PbF_2(s)$ está presente, deve haver algum Pb^{2+} na solução. As Reações 14-20 e 14-21 são descrições igualmente válidas da pilha, e cada uma prevê a mesma tensão de pilha. A escolha das reações depende de se as concentrações de F^- ou Pb^{2+} são fáceis de calcular.

Descrevemos a semipilha da esquerda em termos de uma reação redox envolvendo o Pb porque o Pb é o elemento que aparece em dois estados de oxidação. Não devemos escrever uma reação como $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ porque $F_2(g)$ não está contido no diagrama de linha da pilha.

Não invente espécies que não estejam contidas na pilha. Utilize o que está mostrado no diagrama de linha para selecionar as semi-reações.

A Equação de Nernst É Utilizada na Medição dos Potenciais Padrões de Redução

O potencial padrão de redução deve ser observado se a semipilha de interesse (com atividades unitárias) estiver conectada a um eletrodo padrão de hidrogênio, como mostra a Fig. 14-6. É quase impossível construir uma pilha como essa porque não temos uma maneira de ajustar as concentrações e a força iônica para a obtenção das atividades unitárias. Na realidade, as atividades menores do que a unidade são utilizadas em cada semipilha, e a equação de Nernst é utilizada para se obter o valor de E° da tensão da pilha.[5] No eletrodo de hidrogênio, os tampões padrões com pH conhecido (Tabela 15-3) são utilizados para se obterem valores conhecidos da atividade do H^+.

O Problema 14-20 dá um exemplo da utilização da equação de Nernst para se encontrar o E°.

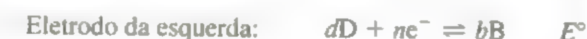
14-5 E° e a Constante de Equilíbrio

Uma pilha galvânica produz eletricidade porque a reação da pilha não está em equilíbrio. O potenciômetro permite que uma corrente desprezível circule (Boxe 14-3), e assim as concentrações em cada semipilha permanecem inalteradas. Se trocarmos o potenciômetro por um fio, muito mais corrente irá circular, e as concentrações deverão mudar até a pilha alcançar o equilíbrio. Neste ponto, nada conduzirá a reação, e E deverá ser zero. Quando uma bateria (que é uma pilha galvânica) cai para 0 V, as substâncias químicas dentro dela atingiram o equilíbrio e a bateria está "morta".

Agora vamos relacionar E para uma pilha inteira ao quociente de reação, Q, para a reação final da pilha. Para as duas semi-reações



Eletrodo da direita: $aA + ne^- \rightleftharpoons cC \qquad E^\circ_+$



Eletrodo da esquerda: $dD + ne^- \rightleftharpoons bB \qquad E^\circ_-$

a equação de Nernst toma a seguinte forma:

$$E = E_+ - E_- = E^\circ_+ - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{\mathcal{A}_C^c}{\mathcal{A}_A^a}\right) - \left[E^\circ_- - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_D^d}\right)\right]$$

$$E = \underbrace{(E^\circ_+ - E^\circ_-)}_{E^\circ} - \frac{0{,}05916}{n}\log\underbrace{\left(\frac{\mathcal{A}_C^c\mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a\mathcal{A}_B^b}\right)}_{Q} = E^\circ - \frac{0{,}05916}{n}\log Q \tag{14-22}$$

A Eq. 14-22 é verdadeira em qualquer tempo. No caso em especial em que a pilha está em equilíbrio, $E = 0$ e $Q = K$, a constante de equilíbrio. Conseqüentemente, a Eq. 14-22 é transformada em uma das mais importantes formas de equilíbrio:

Encontrando E° a partir de K: $$E^\circ = \frac{0{,}05916}{n}\log K \quad (\text{a } 25^\circ\ C) \tag{14-23}$$

Encontrando K a partir do E°: $$K = 10^{nE^\circ/0{,}05916} \quad (\text{a } 25^\circ\ C) \tag{14-24}$$

A Eq. 14-24 permite-nos deduzir a constante de equilíbrio a partir de E°. Alternativamente, podemos encontrar E° a partir de K com a Eq. 14-23.

Para ir da Eq. 14-23 para a Eq. 14-24:

$$\frac{0{,}05916}{n}\log K = E^\circ$$

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0{,}05916}$$

$$10^{\log K} = 10^{nE^\circ/0{,}05916}$$

$$K = 10^{nE^\circ/0{,}05916}$$

Boxe 14-3 Concentrações nas Pilhas

Por que a operação de uma pilha não modifica as suas concentrações? Isto ocorre, mas a tensão da pilha é medida em condições de *fluxo de corrente desprezível*. Por exemplo, a resistência de um medidor de pH de alta qualidade é $10^{13}\ \Omega$. Se você utilizar esse medidor para medir um potencial de 1 V, a corrente é

$$I = \frac{E}{R} = \frac{1\ V}{10^{13}\ \Omega} = 10^{-13}\ A$$

Se a pilha na Fig. 14-5 produz 50 mV, a corrente através do circuito é $0{,}050\ V/10^{13}\ \Omega = 5 \times 10^{-15}$ A. Esse valor corresponde a um fluxo de

$$\frac{5 \times 10^{-15}\ C/s}{9{,}649 \times 10^4\ C/mol} = 5 \times 10^{-20}\ \text{mol } e^-/s$$

A razão na qual Cd^{2+} é produzido é de somente $2{,}5 \times 10^{-20}$ mol/s, que tem um efeito desprezível na concentração de cádmio presente na pilha. *O potenciômetro mede a tensão da pilha sem afetar as concentrações dentro da pilha.*

Se uma ponta salina for deixada em uma pilha por muito tempo, as concentrações e a força iônica mudarão devido à difusão entre cada compartimento e a ponte salina. Admitimos que as pilhas são montadas por um tempo curto para que essa mistura não ocorra.

EXEMPLO Utilizando E° para Encontrar a Constante de Equilíbrio

Encontre a constante de equilíbrio para a reação



$$Cu(s) + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

SOLUÇÃO A reação é dividida em duas semi-reações encontradas no Apêndice H:



$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} \qquad E^\circ_+ = 0{,}771\ V$$



$$-\quad Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\circ_- = 0{,}339\ V$$



$$Cu(s) + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Associamos E°_- com a semi-reação que deve ser *invertida* para termos a reação final desejada. Então encontramos E° para a reação final

$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = 0{,}771 - 0{,}339 = 0{,}432\ V$$

e calculamos a constante de equilíbrio utilizando a Eq. 14-24:

$$K = 10^{(2)(0{,}432)/(0{,}05916)} = 4 \times 10^{14}$$

Note que um valor modesto de E° produz uma constante de equilíbrio muito grande. O valor de K está expresso corretamente com um algarismo significativo, porque E° tem três dígitos. Dois dígitos são utilizados para o expoente (14), e apenas um para o multiplicador (4).

Encontrando K para as Reações Finais que Não São Reações Redox

Considere as seguintes semi-reações cuja diferença é a reação de solubilidade do carbonato de ferro(II)* (a qual não é uma reação redox):



$$FeCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + CO_3^{2-} \qquad E^\circ_+ = -0{,}756\ V$$



$$-\quad Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^\circ_- = -0{,}44\ V$$



$$\underset{\text{Carbonato de ferro(II)}}{FeCO_3(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-} \qquad E^\circ = -0{,}756 - (-0{,}44) = -0{,}31_6\ V$$

$$K = K_{ps} = 10^{(2)(-0{,}31_6)/(0{,}05916)} = 10^{-11}$$

Encontrando o E° para a reação final, podemos calcular o K_{ps} para o carbonato de ferro(II). Medidas potenciométricas proporcionam um dos métodos mais utilizados de medida das constantes de equilíbrio que são muito pequenas ou muito grandes pela determinação direta das concentrações dos reagentes e produtos.

"Espere!" você protestaria. "Como pode haver um potencial redox para uma reação que não é redox?" O Boxe 14-2 mostra que o potencial redox é apenas uma outra maneira de expressar a energia livre da reação. Quanto mais energeticamente favorável for a reação (quanto mais negativo ΔG°), mais positivo é E°.

A forma geral de um problema envolvendo a relação entre os valores de E° para as semi-reações e K para uma reação final é



semi-reação: E°_+



$-$ semi-reação: E°_-



reação final: $E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- \qquad K = 10^{nE^\circ/0{,}05916}$

Se você conhecer E°_- e E°_+, pode encontrar E° e K para a reação final da pilha. Alternativamente, se conhecer E° e também E°_- e E°_+, pode encontrar o potencial-padrão desaparecido. Se você conhece K, pode calcular E° e utilizá-lo para encontrar E°_- e E°_+, desde que você conheça um deles.

*O E° para a dissolução do carbonato de ferro(II) é negativo, o que significa que a reação "não é espontânea". "Não-espontânea" significa simplesmente que $K < 1$. A reação ocorre até que as concentrações de reagentes e produtos satisfaçam a condição de equilíbrio.

EXEMPLO Relacionando E° e K

A partir da constante de formação global do $Ni(glicina)_2$ mais o valor de E° para o par $Ni^{2+} \mid Ni(s)$,



$$Ni^{2+} + 2\ glicina^- \rightleftharpoons Ni(glicina)_2 \qquad K \equiv \beta_2 = 1{,}2 \times 10^{11}$$

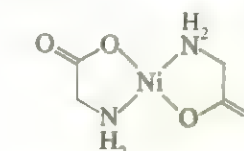


$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) \qquad E^\circ = -0{,}236\ V$$

deduza o valor de E° para a reação

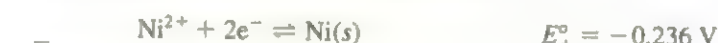


$$Ni(glicina)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2\ glicina^- \qquad (14\text{-}25)$$



Possível estrutura de $Ni(glicina)_2$

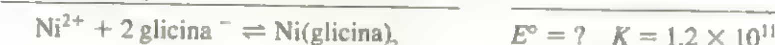
SOLUÇÃO Precisamos verificar a relação entre as três reações:



$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) \qquad E^\circ_+ = -0{,}236\ V$$



$$-\quad Ni(glicina)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2\ glicina^- \qquad E^\circ_- = ?$$



$$Ni^{2+} + 2\ glicina^- \rightleftharpoons Ni(glicina)_2 \qquad E^\circ = ? \quad K = 1{,}2 \times 10^{11}$$

Sabemos que $E^\circ_+ - E^\circ_-$ deve ser igual a E°, então podemos deduzir o valor de E°_- se pudermos encontrar E°. Mas E° pode ser determinado pela constante de equilíbrio da reação global.

$$E^\circ = \frac{0{,}05916}{n}\log K = \frac{0{,}05916}{2}\log(1{,}2 \times 10^{11}) = 0{,}328\ V$$

Por conseguinte, o potencial padrão de redução para a semi-reação 14-25 é

$$E^\circ_- = E^\circ_+ - E^\circ = -0{,}564\ V$$

O potencial mais negativo para reduzir $Ni(glicina)_2$ ($-0{,}564$ V) do que para reduzir Ni^{2+} ($-0{,}236$ V) nos diz que é mais difícil reduzir $Ni(glicina)_2$ do que Ni^{2+}. Portanto, Ni^{2+} é estabilizado (com relação à redução) pela complexação com glicina.

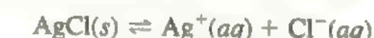
14-6 Pilhas como Sondas Químicas[6]

É essencial distinguir duas classes de equilíbrio associadas às pilhas galvânicas:

1. O equilíbrio *entre* as duas semipilhas
2. O equilíbrio *dentro* de cada semipilha

Se uma pilha galvânica tem uma tensão diferente de zero, a reação final da pilha não está em equilíbrio. Dizemos que o equilíbrio *entre* as duas semipilhas não está estabelecido.

Todavia, *deixamos as semipilhas em repouso um bom tempo para alcançarem o equilíbrio químico* ***dentro*** *de cada semipilha*. Por exemplo, na semipilha da direita na Fig. 14-7, a reação



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

se dirige ao equilíbrio com ou sem a presença de outra semipilha. Isso não é parte da reação final da pilha. Constitui simplesmente uma reação química cujo equilíbrio será estabelecido quando o $AgCl(s)$ estiver em contato com uma solução aquosa. Na semipilha da esquerda, a reação



$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H^+$$

também se dirige ao equilíbrio. Nenhuma das duas é uma reação redox envolvida na reação final da pilha.

Uma reação química que pode ocorrer *dentro de uma semipilha* alcançará o equilíbrio e supõe-se que permaneça em equilíbrio. Esta reação não é a reação final da pilha.

A reação da semipilha da direita da Fig. 14-7 é



$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq,\ 0{,}10\ M) \qquad E^\circ_+ = 0{,}222\ V$$

Mas qual é a reação presente na semipilha da esquerda? O único elemento que encontramos com dois estados de oxidação é o hidrogênio. Notamos que o $H_2(g)$ borbulha para dentro da pilha, e também sabemos que qualquer so-

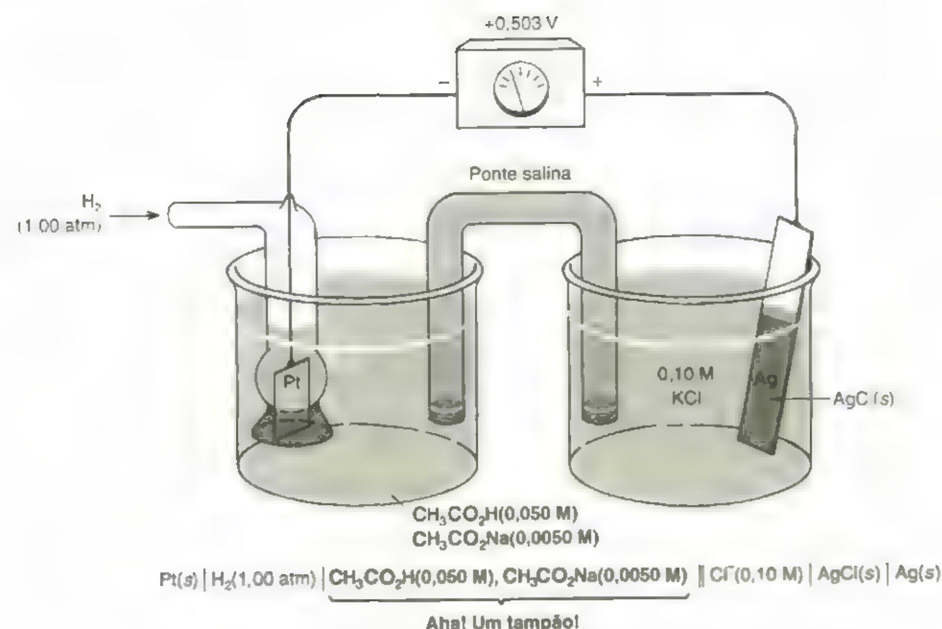


Fig. 14-7 Esta pilha galvânica pode ser utilizada para medir o pH da semipilha da esquerda.

lução aquosa contém H^+. Portanto, o hidrogênio está presente em dois estados de oxidação, e a semi-reação pode ser escrita como



$$2H^+(aq, ?\ M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1{,}00\ atm) \qquad E_-^\circ = 0$$

A reação final da pilha não está em equilíbrio, porque a tensão medida é 0,503 V, e não 0 V.

A equação de Nernst para a reação da pilha é

$$E = E_+ - E_- = (0{,}222 - 0{,}05916\log[Cl^-]) - \left[0 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right)\right]$$

Quando colocamos os valores em todas as incógnitas conhecidas, descobrimos que a única espécie desconhecida é $[H^+]$. *A tensão medida portanto nos permite encontrar a concentração de H^+* na semipilha da esquerda:

$$0{,}503 = (0{,}222 - 0{,}05916\log[0{,}10]) - \left[0 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1{,}00}{[H^+]^2}\right)\right]$$

$$\Rightarrow [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-4}\ M$$

Isso, por sua vez, nos permite avaliar a constante de equilíbrio para a reação ácido-base que se dirige ao equilíbrio na semipilha da esquerda:

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(0{,}0050)(1{,}8 \times 10^{-4})}{0{,}050} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

A pilha na Fig. 14-7 pode ser considerada uma *sonda* para medir a concentração de H^+ desconhecida na semipilha da esquerda. Utilizando este tipo de pilha, podemos determinar a constante de equilíbrio para a dissociação de qualquer ácido ou a hidrólise de qualquer base colocada na semipilha da esquerda.

Questão Por que podemos admitir que as concentrações de ácido acético e de íon acetato são iguais às suas concentrações iniciais (formais)?

Dicas de Sobrevivência

Os problemas neste capítulo incluem alguns quebra-cabeças destinados a aumentar o seu conhecimento de eletroquímica, equilíbrio químico, solubilidade, formação de complexos e química ácido-base. Eles exigem que você determine a constante de equilíbrio para a reação que ocorre em somente uma semipilha. A reação de interesse não é a reação final da pilha e nem é uma reação redox. Eis aqui uma boa abordagem:

Etapa 1. Escreva as duas semi-reações e seus potenciais padrões. Se você escolher uma semi-reação onde você não encontra o E°, ache outra forma de escrever a reação.
Etapa 2. Escreva a equação de Nernst para a reação final e coloque todas as grandezas conhecidas. Se tudo estiver correto, existirá apenas uma incógnita na sua equação.
Etapa 3. Determine a concentração desconhecida e utilize essa concentração para calcular o equilíbrio químico proposto originalmente.

As semi-reações que você escrever *devem* conter as espécies que aparecem com dois estados de oxidação na pilha.

EXEMPLO Analisando uma Pilha Muito Complicada

A pilha na Fig. 14-8 mede a constante de formação (K_f) do $Hg(EDTA)^{2-}$. A solução no compartimento à direita contém 0,500 mmol de Hg^{2+} e 2,00 mmol de EDTA em um volume de 0,100 L tamponado em pH 6,00. Se a tensão é de +0,331 V, encontre o valor de K_f para o $Hg(EDTA)^{2-}$.

SOLUÇÃO

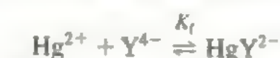
Etapa 1. A semipilha da esquerda é o eletrodo padrão de hidrogênio para o qual podemos dizer que $E_- = 0$. Na semipilha da direita, o mercúrio é o elemento com dois estados de oxidação. Então, escrevamos a semi-reação



$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) \qquad E_+^\circ = 0{,}852\ V$$

$$E_+ = 0{,}852 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)$$

Na semipilha da direita, a reação entre o Hg^{2+} e o EDTA é



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \overset{K_f}{\rightleftharpoons} HgY^{2-}$$

Como esperamos uma K_f muito grande, supomos que praticamente todo Hg^{2+} tenha reagido para formar HgY^{2-}. Portanto, a concentração de HgY^{2-} é de 0,500 mmol/100 mL = 0,00500 M. O EDTA remanescente apresenta uma concentração total de (2,00 − 0,50) mmol/100 mL = 0,0150 M. O compartimento da direita, portanto, contém HgY^{2-} 0,00500 M, EDTA 0,0150 M e uma concentração pequena e desconhecida de Hg^{2+}.

A constante de formação para o HgY^{2-} pode ser escrita como

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

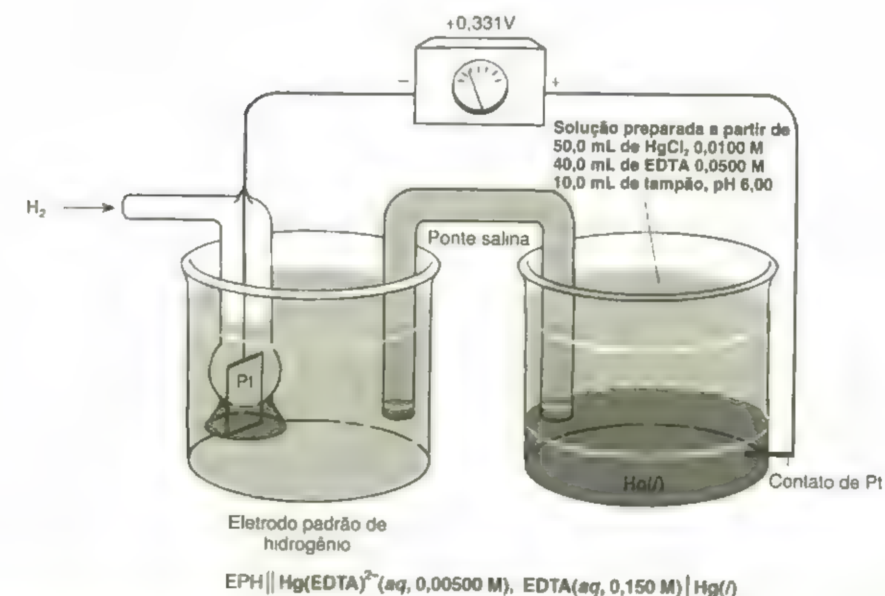


Fig. 14-8 Uma pilha galvânica que pode ser utilizada para medir a constante de formação do $Hg(EDTA)^{2-}$.

onde [EDTA] é a concentração formal de EDTA não ligado ao metal. Nessa pilha, [EDTA] = 0,0150 M. A fração de EDTA na forma de Y^{4-} é $\alpha_{Y^{4-}}$ (Seção 13-2). Como sabemos que $[HgY^{2-}]$ = 0,00500 M, tudo o que precisamos é encontrar $[Hg^{2+}]$ de forma a avaliar K_f.

Lembre-se de que $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}$ [EDTA].

Etapa 2. A equação de Nernst para a reação final da pilha é

$$E = 0{,}331 = E_+ - E_- = \left[0{,}852 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)\right] - (0)$$

na qual a única concentração desconhecida é $[Hg^{2+}]$.

Etapa 3. Agora resolvamos a equação de Nernst para encontrar $[Hg^{2+}] = 2{,}_4 \times 10^{-18}$ M, e esse valor de $[Hg^{2+}]$ nos permite calcular a constante de formação para HgY^{2-}:

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} = \frac{(0{,}00500)}{(2{,}_4 \times 10^{-18})(2{,}3 \times 10^{-5})(0{,}0150)}$$

$$= 6 \times 10^{21}$$

O valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ é proveniente da Tabela 13-1.

A mistura de EDTA mais $Hg(EDTA)^{2-}$ no catodo serve como um "tampão" do íon mercúrico que fixa a concentração de Hg^{2+}. Este, por sua vez, determina a tensão da pilha.

14-7 Os Bioquímicos Utilizam $E^{\circ\prime}$

Talvez as reações redox mais importantes nos organismos vivos estejam envolvidas na respiração, na qual as moléculas de alimento são oxidadas pelo O_2 para produzirem energia ou intermediários metabólicos. Os potenciais padrões de redução que viemos utilizando até aqui se aplicam a sistemas nos quais todas as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. Se H^+ está envolvido na reação, E° se aplica quando pH = 0 ($\mathcal{A}_{H^+} = 1$). *Sempre que H^+ aparece em uma reação redox, ou sempre que os reagentes ou produtos são ácidos ou bases, os potenciais de redução são dependentes do pH.*

Como o pH dentro de uma célula vegetal ou animal está próximo de 7, os potenciais de redução que se aplicam em pH 0 não são apropriados. Por exemplo, em pH 0, o ácido ascórbico (vitamina C) é um agente redutor mais poderoso que o ácido succínico. Contudo, em pH 7, essa ordem é invertida. É a força redutora em pH 7, e não em pH 0, que é relevante para uma célula viva.

O *potencial padrão* para uma reação redox é definido para uma pilha galvânica na qual todas as atividades são unitárias. O **potencial formal** é o potencial de redução que se aplica sob um número *específico* de condições (incluindo pH, força iônica e concentração dos agentes complexantes). Os bioquímicos chamam o potencial formal em pH 7 de $E^{\circ\prime}$ (leia "*E* zero primo"). A Tabela 14-2 lista os valores de $E^{\circ\prime}$ para diversos pares redox biológicos.

Relação entre E° e $E^{\circ\prime}$

Considere a semi-reação



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB + mH^+ \qquad E^\circ$$

na qual A é uma espécie oxidada e B é uma espécie reduzida. Tanto A como B podem ser ácidos ou bases. A equação de Nernst para essa semi-reação é

$$E = E^\circ - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{[B]^b[H^+]^m}{[A]^a}\right)$$

Para determinar $E^{\circ\prime}$, devemos rearrumar a equação de Nernst para uma forma na qual o termo logarítmico contenha somente as *concentrações formais* de A e de B elevadas às potências *a* e *b*, respectivamente.

Fórmula para $E^{\circ\prime}$: $$E = \underbrace{E^\circ + \text{outros termos}}_{\substack{\text{Tudo isso é} \\ \text{chamado } E^{\circ\prime} \\ \text{quando o pH = 7}}} - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{F_B^b}{F_A^a}\right) \qquad (14\text{-}26)$$

A coleção inteira de todos os termos, determinados em pH = 7, é chamada de $E^{\circ\prime}$.

Tabela 14-2 Potenciais de redução de interesse biológico

Reação	E° (V)	$E^{\circ\prime}$ (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229	+0,816
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	+0,771
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,535	+0,535
Citocromo *a* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ citocromo *a* (Fe^{2+})	+0,290	+0,290
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,695	+0,281
Citocromo *c* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ citocromo *c* (Fe^{2+})	—	+0,254
2,6-Diclorofenolindofenol + $2H^+$ + 2e ⇌ 2,6-diclorofenolindofenol reduzido	—	+0,22
Deidroascorbato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ ascorbato + H_2O	+0,390	+0,058
Fumarato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ succinato	+0,433	+0,031
Azul de metileno + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ produto reduzido	+0,532	+0,011
Glioxilato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ glicolato	—	−0,090
Oxaloacetato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ malato	+0,330	−0,102
Piruvato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ lactato	+0,224	−0,190
Riboflavina + $2H^+$ + 2e ⇌ riboflavina reduzida	—	−0,208
FAD + $2H^+$ + 2e ⇌ $FADH_2$	—	−0,219
$(Glutationa\text{-}S)_2$ + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ 2 glutationa-SH	—	−0,23
Safranina T + $2e^-$ ⇌ leucosafranina T	−0,235	−0,289
$(C_6H_5S)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2C_6H_5SH$	—	−0,30
$NAD^+ + H^+ + 2e \rightleftharpoons NADH$	−0,105	−0,320
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADPH$	—	−0,324
Cistina + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ 2 cisteína	—	−0,340
Acetoacetato + $2H^+$ + 2e ⇌ L-β-hidroxibutirato	—	−0,346
Xantina + $2H^+$ + 2e ⇌ hipoxantina + H_2O	—	−0,371
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H^2$	0,000	−0,414
Gliconato + $2H^+$ + $2e^-$ ⇌ glicose + H_2O	—	−0,44
$SO_4^{2-} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons SO_3^{2-}\ H_2O$	—	−0,454
$2SO_3^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	—	−0,527

Para converter [A] ou [B] em F_A ou F_B, utilizamos as equações de composições fracionárias (Seção 11-5), que relacionam a concentração formal (ou seja, total) de *todas* as formas de um ácido ou de uma base com a sua concentração em uma forma *particular*:

Sistema monoprótico:

$$[HA] = \alpha_{HA}F = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \qquad (14\text{-}27)$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-}F = \frac{K_aF}{[H^+] + K_a} \qquad (14\text{-}28)$$

Sistema diprótico:

$$[H_2A] = \alpha_{H_2A}F = \frac{[H^+]^2F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}29)$$

$$[HA^-] = \alpha_{HA^-}F = \frac{K_1[H^+]F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}30)$$

$$[A^{2-}] = \alpha_{A^{2-}}F = \frac{K_1K_2F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}31)$$

Para um ácido monoprótico:

$$F = [HA] + [A^-]$$

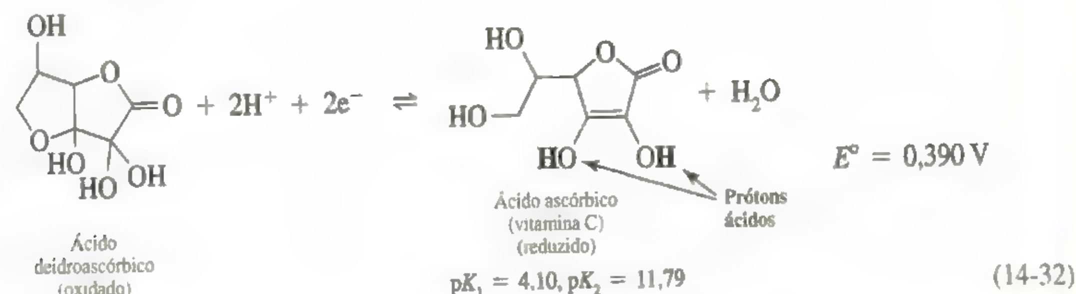
Para um ácido diprótico:

$$F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

onde F é a concentração formal de HA ou de H_2A, K_a é a constante de dissociação do ácido HA, e K_1 e K_2 são as constantes de dissociação para o ácido H_2A.

EXEMPLO Determinando o Potencial Formal

Determine $E^{\circ\prime}$ para a reação[7]



(14-32)

SOLUÇÃO Abreviando o ácido deidroascórbico como D e o ácido ascórbico como H_2A, reescrevemos a redução como



$$D + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2A + H_2O$$

para a qual a equação de Nernst é

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{[H_2A]}{[D][H^+]^2}\right) \tag{14-33}$$

D não é um ácido ou uma base, logo a sua concentração formal é igual à sua concentração molar: $F_D = [D]$. Para o ácido diprótico H_2A, utilizamos a Eq. 14-29 para expressar $[H_2A]$ em termos de F_{H_2A}:

$$[H_2A] = \frac{[H^+]^2 F_{H_2A}}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

Colocando esses valores na Eq. 14-33 temos

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{\dfrac{[H^+]^2 F_{H_2A}}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}}{F_D[H^+]^2}\right)$$

que pode ser rearrumada para

$$E = \underbrace{E^\circ - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}\right)}_{\text{Potencial formal } (= E^{\circ\prime} \text{ se pH} = 7) \; = +0{,}062\text{ V}} - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{F_{H_2A}}{F_D}\right) \tag{14-34}$$

Colocando os valores de E°, K_1 e K_2 na Eq. 14-34 e estabelecendo $[H^+] = 10^{-7,00}$, encontramos $E^{\circ\prime} = +\,0,062$ V.

A curva *a* na Fig. 14-9 mostra como o potencial formal calculado para a Reação 14-32 depende do pH. O potencial diminui com o aumento do pH, até pH ≈ pK_2. Acima de pK_2, A^{2-} é a forma dominante de ácido ascórbico, e não há prótons envolvidos na reação redox final. Portanto, o potencial torna-se independente do pH.

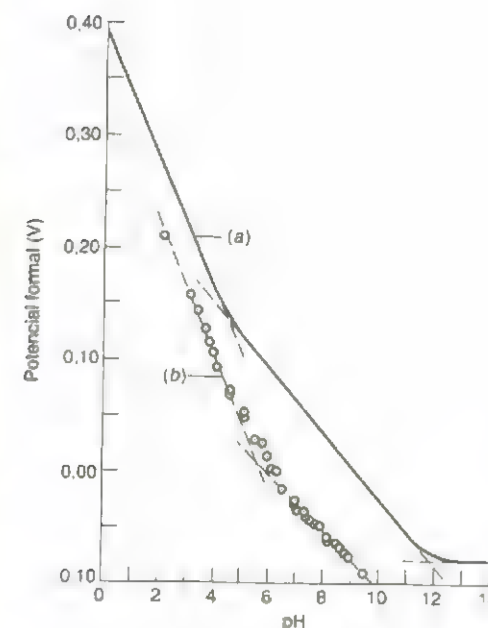


Fig. 14-9 Potencial formal de redução do ácido ascórbico, mostrando sua dependência do pH. (*a*) Gráfico da função marcada de potencial formal na Eq. 14-34. (*b*) Potencial de redução semi-onda polarográfica experimental do ácido ascórbico em um meio de força iônica = 0,2 M. O potencial de semi-onda, discutido no Capítulo 18, é quase igual ao potencial formal. Em pH alto (>12), o potencial de semi-onda não se nivela em uma declividade de 0, como prevê a Eq. 14-34. Ao contrário, ocorre uma reação de hidrólise do ácido ascórbico e a química é mais complexa do que a da Reação 14-32. [J. J. Ruiz, A. Aldaz and M. Dominguez, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2799, *ibid.* **1978**, *56*, 1533.]

Termos para Compreensão

agente oxidante	$E^{\circ\prime}$	oxidante	quociente de reação
agente redutor	eletrodo	pilha galvânica	reação redox
ampère	eletrodo padrão de hidrogênio	ponte salina	redução
anodo	equação de Nernst	potência	redutor
catodo	joule	potencial elétrico	resistência
constante de Faraday	lei de Ohm	potencial formal	semi-reação
corrente	ohm	potencial padrão de redução	volt
coulomb	oxidação	potenciômetro	watt
diagrama de Latimer			

Resumo

O trabalho realizado quando uma carga de q coulombs passa através de uma diferença de potencial de E volts é trabalho = $E \cdot q$. O trabalho máximo que pode ser realizado nas vizinhanças por uma reação química espontânea está relacionado à diferença de energia livre para a reação: trabalho = $-\Delta G$. Se a troca química produz uma diferença de potencial, E, a relação entre energia livre e diferença de potencial é $\Delta G = -nFE$. A lei de Ohm ($I = E/R$) descreve a relação entre corrente, tensão e resistência em um circuito elétrico. Ela pode ser combinada com as definições de trabalho e potência (P = trabalho/segundo), resultando em $P = E \cdot I = I^2R$.

Uma pilha galvânica utiliza uma reação redox espontânea para gerar eletricidade. O eletrodo no qual ocorre oxidação é o anodo, e o eletrodo no qual ocorre redução é o catodo. As duas semipilhas são geralmente separadas por uma ponte salina que permite a migração dos íons de um lado para o outro a fim de manter a neutralidade de carga mas evita a mistura dos reagentes de cada semipilha. O potencial padrão de redução de uma semi-reação é medido emparelhando-se a semi-reação com um eletrodo padrão de hidrogênio. O termo *padrão* significa que as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. Se diversas semi-reações são adicionadas para resultar em uma outra semi-reação, o potencial padrão da semi-reação final resultante pode ser encontrado equacionando-se a energia livre da semi-reação final com a soma das energias livres dos componentes das semi-reações.

A tensão de uma reação completa é a diferença entre os potenciais das duas semi-reações: $E = E_+ - E_-$, onde E_+ é o potencial da semipilha conectada ao terminal positivo do potenciômetro e E_- é o potencial da semipilha conectada ao terminal negativo. O potencial de cada semi-reação é dado pela equação de Nernst: $E = E^\circ - (0,05916/n)\log Q$ (a 25°C), onde Q é o quociente da reação. O quociente da reação possui a mesma forma da constante de equilíbrio, mas é calculado com as concentrações existentes no tempo de interesse.

O equilíbrio de complexo pode ser estudado tornando-o parte de uma pilha eletroquímica. Se medirmos a tensão e soubermos as concentrações (atividades) de todos os reagentes e produtos, com exceção de um, a equação de Nernst permite-nos calcular a concentração da espécie desconhecida. A pilha eletroquímica serve como uma sonda para essa espécie.

Os bioquímicos utilizam o potencial formal de uma semi-reação em pH 7 ($E^{\circ\prime}$) em vez do potencial-padrão (E°), que é aplicado em pH 0. $E^{\circ\prime}$ é determinado escrevendo-se a equação de Nernst para a semi-reação desejada e agrupando-se todos os termos exceto o logaritmo que contém as concentrações formais dos reagentes e produtos. A combinação dos termos, estimada em pH 7, é $E^{\circ\prime}$.

Exercícios

14-A. Uma pilha de mercúrio utilizada como fonte de energia em marcapassos cardíacos possui a seguinte reação:



$$Zn(s) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l) \qquad E° = 1{,}35\ V$$

Se a potência necessária para operar o marcapasso é de 0,0100 W, quantos quilogramas de HgO (PM 216,59) serão consumidos em 365 dias? Quantas libras de HgO isso representa? (1 libra = 453,6 g)

14-B. Calcule $E°$ e K para cada uma das seguintes reações:



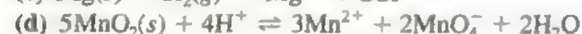
(a) $I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$



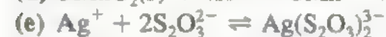
(b) $Cr^{2+} + Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cr(s)$



(c) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^-$



(d) $5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$



(e) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$



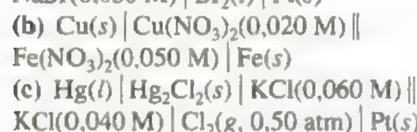
(f) $CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$

14-C. Calcule a tensão de cada uma das pilhas a seguir:





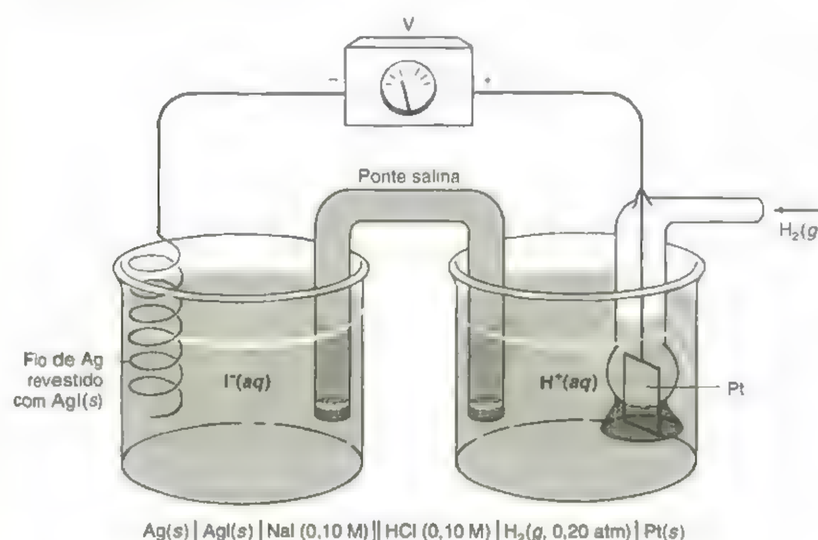
(a) $Fe(s) \mid FeBr_2(0{,}010\ M) \parallel NaBr(0{,}050\ M) \mid Br_2(l) \mid Pt(s)$



(b) $Cu(s) \mid Cu(NO_3)_2(0{,}020\ M) \parallel Fe(NO_3)_2(0{,}050\ M) \mid Fe(s)$

(c) $Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(0{,}060\ M) \parallel KCl(0{,}040\ M) \mid Cl_2(g,\ 0{,}50\ atm) \mid Pt(s)$

14-D. Considere a pilha mostrada a seguir:



$Ag(s) \mid AgI(s) \mid NaI\ (0{,}10\ M) \parallel HCl\ (0{,}10\ M) \mid H_2(g,\ 0{,}20\ atm) \mid Pt(s)$

A reação na semipilha da esquerda pode ser escrita de *qualquer* das duas formas:



$$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^- \qquad (1)$$

ou



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad (2)$$

A reação da semipilha da direita é



$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) \qquad (3)$$

(a) Utilizando as Reações 2 e 3, calcule $E°$ e escreva a equação de Nernst da pilha.

(b) Utilize o valor de K_{ps} do AgI para calcular $[Ag^+]$ e encontre a tensão da pilha.

(c) Suponha que você deseja descrever a pilha com as Reações 1 e 3. Sabemos que a tensão da pilha (E, e não $E°$) deve ser a mesma, independentemente da descrição que utilizamos. Escreva a equação de Nernst para as Reações 1 e 3 e utilize-a para encontrar $E°$ na Reação 1. Compare sua resposta com o valor encontrado no Apêndice H.

14-E. Calcule a tensão da pilha





$$Cu(s) \mid Cu^{2+}(0{,}030\ M) \parallel K^+Ag(CN)_2^-(0{,}010\ M),\ HCN(0{,}10\ F),\ \text{tampão para pH } 8{,}21 \mid Ag(s)$$

Você pode preferir atribuir as seguintes reações:

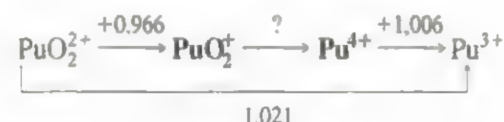


$$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^- \qquad E° = -0{,}310\ V$$



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad pK_a = 9{,}21$$

14-F. (a) Escreva a equação balanceada para a reação $PuO_2^+ \rightarrow Pu^{4+}$ e calcule $E°$ para a reação.



$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{+0{,}966} PuO_2^+ \xrightarrow{?} Pu^{4+} \xrightarrow{+1{,}006} Pu^{3+} \qquad (PuO_2^{2+} \rightarrow Pu^{4+}:\ 1{,}021)$$

(b) Preveja se uma mistura equimolar de PuO_2^{2+} e PuO_2^+ oxidará H_2O a O_2 em um pH de 2,00 e P_{O_2} = 0,20 atm. O O_2 será liberado em pH 7,00?

14-G. Calcule a tensão da pilha a seguir, na qual KHP é hidrogenoftalato de potássio, o sal monopotássico do ácido ftálico.

$$Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(0{,}10\ M) \parallel KHP(0{,}050\ M) \mid H_2(g,\ 1{,}00\ atm) \mid Pt(s)$$

14-H. A pilha a seguir apresenta uma tensão de −0,321 V:

$$Hg(l) \mid Hg(NO_3)_2(0{,}0010\ M),\ KI(0{,}010\ M) \parallel EPH$$

A partir dessa tensão, calcule a constante de equilíbrio para a reação

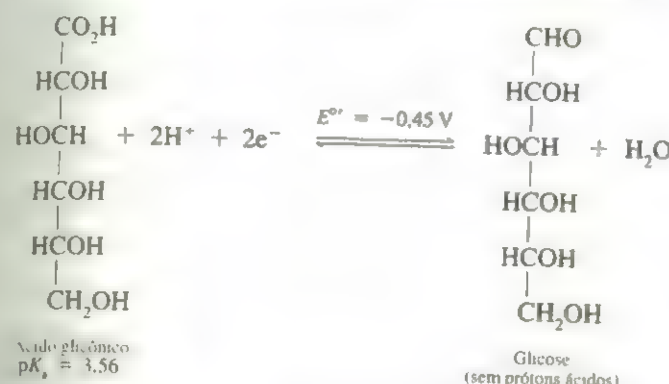


$$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$$

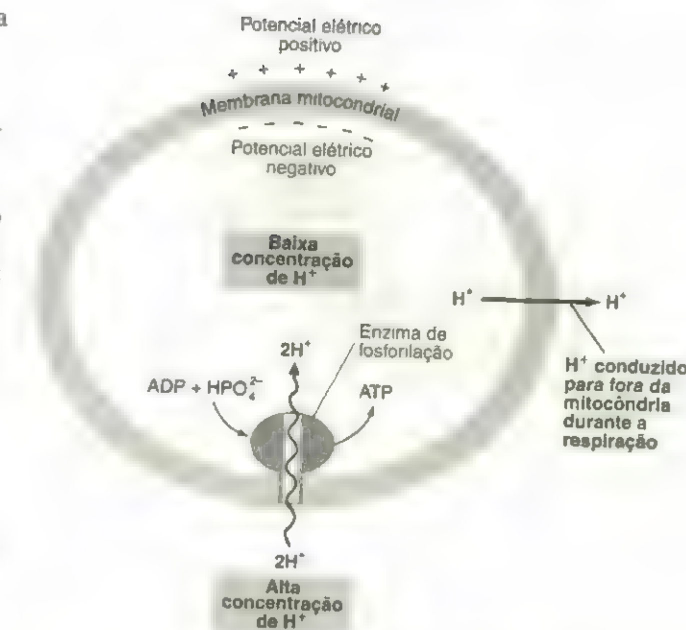
Admita que as únicas espécies de mercúrio em solução são Hg^{2+} e HgI_4^{2-}.

14-I. A constante de formação do $Cu(EDTA)^{2-}$ é $6{,}3 \times 10^{18}$, e o valor de $E°$ é +0,339 V para a reação $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$. A partir dessa informação, encontre $E°$ para a reação $CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-}$.

14-J. Com base na reação a seguir, estabeleça que composto, $H_2(g)$ ou glicose, é o agente redutor mais potente em pH = 0,00.



14-K. As células vivas convertem a energia proveniente da luz solar ou da combustão de alimentos em moléculas de ATP (adenosina trifosfato) rico em energia. Para a síntese de ATP, ΔG = +34,5 kJ/mol. Essa energia está disponível para a célula quando o ATP é hidrolisado a ADP (adenosina difosfato). Em animais, o ATP é sintetizado quando prótons passam através de uma enzima complexa na membrana mitocondrial.* Dois fatores contam para o movimento dos prótons por essa enzima para dentro da mitocôndria (ver a figura a seguir). (1) A concentração de H^+ é maior fora da mitocôndria que dentro dela porque os prótons são *bombeados* para fora da mitocôndria pelas enzimas envolvidas na oxidação das moléculas dos alimentos. (2) O interior da mitocôndria é carregado negativamente em relação ao exterior.



(a) A síntese de uma molécula de ATP requer que dois prótons passem através da enzima de fosforilação. A variação de energia livre quando uma molécula viaja de uma região de alta atividade para uma região de baixa atividade é dada por

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{\mathcal{A}_{alto}}{\mathcal{A}_{baixo}}\right)$$

De quanto deve ser a diferença de pH (a 298 K) se a passagem dos dois prótons é para fornecer energia suficiente para sintetizar uma molécula de ATP?

(b) Grandes diferenças de pH não foram observadas em mitocôndrias. Qual a diferença de potencial elétrico entre o interior e o exterior necessária para o movimento de dois prótons para fornecer energia para sintetizar ATP? Na resposta a esta pergunta, despreze qualquer contribuição da diferença do pH.

(c) Pensa-se que a energia para a síntese do ATP é fornecida *tanto pela* diferença de pH *quanto* pelo potencial elétrico. Se a diferença de pH é de 1,00 unidade de pH, qual é a magnitude da diferença de potencial?

Problemas

Conceitos Básicos

14-1. Explique a diferença entre carga elétrica (q, coulombs), corrente elétrica (I, ampères) e potencial elétrico (E, volts).

14-2. (a) Quantos elétrons existem em um coulomb?

(b) Quantos coulombs existem em um mol de carga?

14-3. A taxa basal de consumo de O_2 para uma pessoa de 70 kg é de cerca de 16 moles de O_2 por dia. Esse O_2 oxida o alimento e é reduzido a H_2O, fornecendo energia para o organismo:



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

(a) Essa taxa de respiração corresponde a que corrente (em ampères = C/s)? (Corrente é definida pelo fluxo de elétrons do alimento ao O_2.)

(b) Compare sua resposta em (a) com a corrente consumida por um refrigerador utilizando $5{,}00 \times 10^2$ W a 115 V. Lembre-se de que potência (em watts) = trabalho/s = $E \cdot I$.

(c) Se os elétrons circulam da adenina nicotinamida dinucleotídeo (NADH) para o O_2, eles experimentam uma queda de potencial de 1,1 V. Qual é a potência de saída (em watts) do ser humano?

14-4. Uma bateria de 6,00 V é conectada a um resistor de 2,00 kΩ.

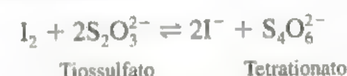
(a) Quantos elétrons por segundo circulam através do circuito?

(b) Quantos joules de calor são produzidos por cada elétron?

(c) Se o circuito opera por 30,0 min, quantos moles de elétrons terão circulado através do resistor?

(d) Que tensão a bateria precisaria transferir para a potência ser de $1{,}00 \times 10^2$ W?

14-5. Considere a reação redox

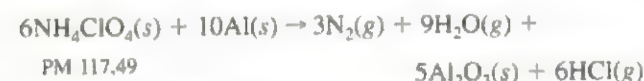


$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Tiossulfato Tetrationato

(a) Identifique o agente oxidante do lado direito da reação e escreva a semi-reação de oxidação balanceada.
(b) Identifique o agente redutor do lado esquerdo da reação e escreva a semi-reação de redução balanceada.
(c) Quantos coulombs de carga passam do agente redutor para o oxidante quando 1,00 g de tiossulfato reage?
(d) Se a taxa da reação é de 1,00 g de tiossulfato consumido por minuto, que corrente (em ampères) circula do agente redutor para o oxidante?

14-6. Os motores de propulsão dos ônibus espaciais obtêm sua potência a partir de reagentes sólidos:



$$6NH_4ClO_4(s) + 10Al(s) \rightarrow 3N_2(g) + 9H_2O(g) + 5Al_2O_3(s) + 6HCl(g)$$

PM 117,49

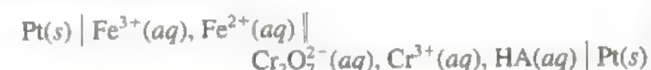
(a) Encontre os números de oxidação dos elementos N, Cl e Al nos reagentes e produtos. Que reagentes agem como agentes redutores e quais agem como oxidantes?
(b) O calor da reação é −9.334 kJ para cada 10 moles de Al consumido. Represente isso como calor liberado por grama do total de reagentes.

Pilhas Galvânicas

14-7. Explique como uma pilha galvânica utiliza uma reação química espontânea para gerar eletricidade.

14-8. Para cada pilha na figura a seguir, escreva a notação em linha para descrevê-la. Escreva uma reação de oxidação para o eletrodo da esquerda e uma reação de redução para o eletrodo da direita.

14-9. (a) Monte uma figura da pilha seguinte, mostrando a localização de cada espécie:



$$Pt(s) \mid Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) \parallel Cr_2O_7^{2-}(aq), Cr^{3+}(aq), HA(aq) \mid Pt(s)$$

(b) Escreva uma reação de oxidação para a semipilha da esquerda e uma reação de redução para a semipilha da direita.
(c) Escreva uma equação balanceada para a reação final da pilha.

14-10. Uma bateria de peso leve recarregável utiliza a seguinte pilha:



$$Zn(s) \mid ZnCl_2(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid Cl_2(l) \mid C(s)$$

(a) Escreva uma reação de oxidação para a semipilha da esquerda e uma reação de redução para a semipilha da direita.
(b) Se a bateria transfere uma corrente constante de $1,00 \times 10^3$ A por 1,00 h, quantos quilogramas de Cl_2 serão consumidos?

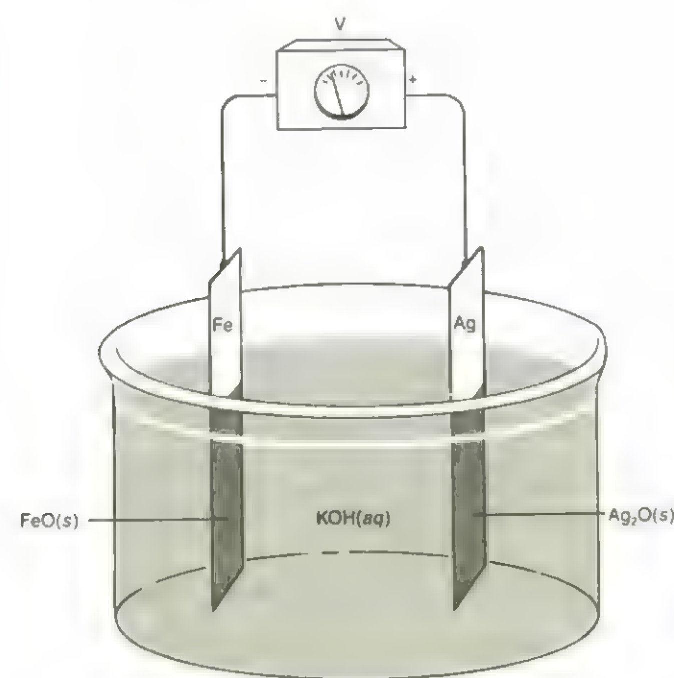
Potenciais Padrões

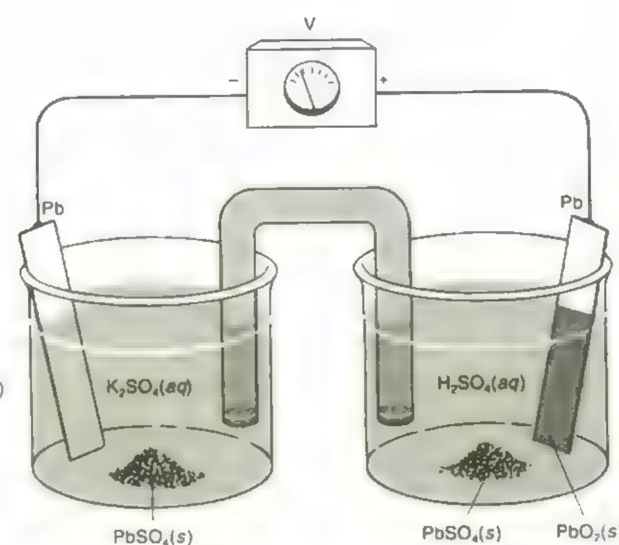
14-11. Qual será o agente oxidante mais forte nas condições padrões (todas as atividades = 1): HNO_2, Se, UO_2^{2+}, Cl_2, H_2SO_3 ou MnO_2?

14-12. Utilize o princípio de Le Châtelier e as semi-reações do Apêndice H para encontrar quais das seguintes espécies tornam-se agentes oxidantes mais fortes com a diminuição do pH. Quais permanecem inalteradas, e quais ficam mais fracas?



Cl_2	$Cr_2O_7^{2-}$	Fe^{3+}	MnO_4^-	IO_3^-
Cloro	Dicromato	Férrico	Permanganato	Iodato





Pilhas galvânicas para o Problema 14-8.

14-13. (a) Na presença do íon cianeto, o potencial de redução do Fe(III) diminui de 0,771 para 0,356 V.



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0,771\ V$$

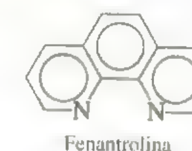
Férrico Ferroso



$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E° = 0,356\ V$$

Ferricianeto Ferrocianeto

Que íon, Fe^{3+} ou Fe^{2+}, é mais estabilizado pela complexação com o CN^-?
(b) Utilizando o Apêndice H, responda a mesma pergunta quando o ligante é a fenantrolina em vez do cianeto.



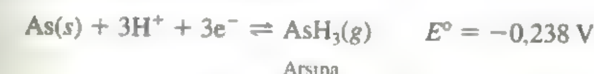
Fenantrolina

Equação de Nernst

14-14. Qual é a diferença entre E e $E°$ para uma reação redox? Qual deles se torna 0 quando a pilha atinge o equilíbrio?

14-15. (a) Utilize a equação de Nernst para escrever a reação química espontânea que ocorre na pilha da Demonstração 14-1.
(b) Se você utilizar seus dedos como uma ponte salina na Demonstração 14-1, seu corpo assimilará Cu^{2+} ou Zn^{2+}?

14-16. Considere a semi-reação

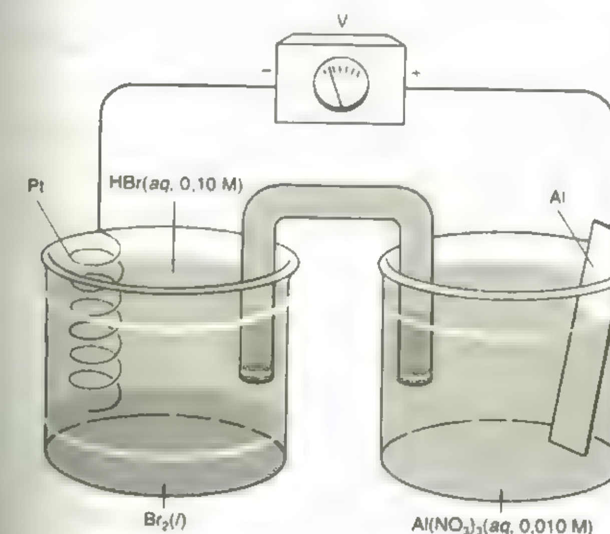


$$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g) \qquad E° = -0,238\ V$$

Arsina

(a) Escreva a equação de Nernst para a semi-reação.
(b) Encontre E (e não $E°$) quando o pH é igual a 3,00 e P_{AsH_3} = 1,00 torr. (Lembre-se de que 1 atm = 760 torr.)

14-17. (a) Escreva a notação em linha para a pilha a seguir.



(b) Calcule o potencial da pilha (E e não $E°$) e estabeleça a direção na qual os elétrons circularão pelo potenciômetro. Escreva a reação espontânea final da pilha.
(c) A semipilha da esquerda foi carregada com 14,3 mL de $Br_2(l)$ (densidade = 3,12 g/mL). O eletrodo de alumínio contém 12,0 g de Al. Qual elemento, Br_2 ou Al, é o reagente limitante nessa pilha? (Ou seja, que reagente deverá ser consumido primeiro?)
(d) Se a pilha de algum modo opera em condições sob as quais produz uma tensão constante de 1,50 V, quanto trabalho elétrico terá sido feito quando 0,231 mL de $Br_2(l)$ tiver sido consumido?
(e) Se o potenciômetro é trocado por um resistor de 1,20 kΩ, e se o calor dissipado pelo resistor é $1,00 \times 10^{-4}$ J/s, em que velocidade (gramas por segundo) o Al(s) é dissolvido? (Nesta pergunta a tensão não é 1,50 V.)

14-18. Suponha que as concentrações de NaF e de KCl sejam cada uma de 0,10 M na pilha

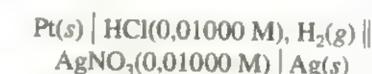


$$Pb(s) \mid PbF_2(s) \mid F^-(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

(a) Utilizando as semi-reações $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-$ e $PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$, calcule a tensão da pilha.
(b) Agora calcule a tensão da pilha utilizando as reações $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$ e $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$. Para essa parte, você precisará dos produtos de solubilidade do PbF_2 e do AgCl.

14-19. Utilize os valores numéricos de R e de F para deduzir a Eq. 14-15 a partir da Eq. 14-13. Qual deveria ser o valor da constante numérica na frente do termo logarítmico em 0°C? E em 37°C?

14-20. A seguinte pilha foi construída para medir o potencial padrão de redução do par $Ag^+ \mid Ag$:



$$Pt(s) \mid HCl(0,01000\ M), H_2(g) \parallel AgNO_3(0,01000\ M) \mid Ag(s)$$

A temperatura foi de 25°C (a condição padrão) e a pressão atmosférica foi de 751,0 torr. Como a pressão de vapor da água é de 23,8 torr a 25°C, P_{H_2} na pilha foi de 751,0 − 23,8 = 727,2 torr.

A equação de Nernst para a pilha, incluindo os coeficientes de atividade, é obtida da seguinte maneira:



Eletrodo da direita: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E°_+ = E°_{Ag^+|Ag}$



Eletrodo da esquerda: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) \qquad E°_- = 0\ V$

$$E_+ = E°_{Ag^+|Ag} - 0,05916 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]\gamma_{Ag^+}}\right)$$

$$E_- = 0 - 0,05916 \log\left(\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]\gamma_{H^+}}\right)$$

$$E = E_+ - E_- = E°_{Ag^+|Ag} - 0,05916 \log\left(\frac{[H^+]\gamma_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}[Ag^+]\gamma_{Ag^+}}\right)$$

Dada uma tensão medida da pilha de +0,7983 V e utilizando os coeficientes de atividades da Tabela 8-1, encontre $E°Ag^+|Ag$.

14-21. Escreva uma equação química balanceada (em solução ácida) para a reação representada pelo ponto de interrogação na seta inferior.[9] Calcule $E°$ para a reação.

$$BrO_3^- \xrightarrow{1,491} HOBr \xrightarrow{1,584} Br_2(aq) \xrightarrow{1,098} Br^-$$

(1,441: $BrO_3^- \rightarrow Br^-$; ?: $HOBr \rightarrow Br^-$)

14-22. Qual deve ser a relação entre E_1° e E_2° se a espécie X^+ é desproporcionada espontaneamente nas condições padrões a X^{3+} e $X(s)$? Escreva uma equação balanceada para o desproporcionamento.

$$X^{3+} \xrightarrow{E_1^\circ} X^+ \xrightarrow{E_2^\circ} X(s)$$

14-23. *Sem desprezar as atividades*, calcule a tensão da pilha

$$Ni(s) \mid NiSO_4(0{,}0020\ M) \parallel CuCl_2(0{,}0030\ M) \mid Cu(s)$$

Para simplificar, suponha que os sais estão completamente dissociados. (Isso é uma aproximação, porque a formação de pares iônicos não pode ser totalmente desprezada.)

Relação entre E° e a Constante de Equilíbrio

14-24. A variação de energia livre para a reação $CO + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2$ é $\Delta G^\circ = -257$ kJ por mol de CO a 298 K.
(a) Encontre E° para a reação.
(b) Encontre a constante de equilíbrio para a reação.

14-25. Calcule E°, ΔG° e K para cada uma das seguintes reações.
(a) $4Co^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Co^{2+} + O_2(g) + 4H^+$
(b) $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} + Fe(CN)_6^{3-}$

14-26. Uma solução contém 0,100 M de Ce^{3+}; $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de Ce^{4+}; $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de Mn^{2+}; 0,100 M de MnO_4^-; e 1,00 M de $HClO_4$.
(a) Escreva uma reação final balanceada que pode ocorrer entre as espécies nessa solução.
(b) Calcule ΔG° e K para essa reação.
(c) Calcule E para as condições dadas.
(d) Calcule ΔG para as condições dadas.
(e) Em que pH as concentrações dadas de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Mn^{2+} e MnO_4^- estão em equilíbrio a 298 K?

14-27. Para a seguinte pilha, E (e não E°) $= -0{,}289$ V. Escreva a reação final da pilha e calcule a sua constante de equilíbrio. Não use os valores de E° do Apêndice H para responder a esta pergunta.

$$Pt(s) \mid VO^{2+}(0{,}116\ M),\ V^{3+}(0{,}116\ M),\ H^+(1{,}57\ M) \parallel Sn^{2+}(0{,}0318\ M),\ Sn^{4+}(0{,}0318\ M) \mid Pt(s)$$

14-28. Calcule o potencial padrão para a semi-reação

$$Pd(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 2OH^-$$

sabendo que o K_{ps} para o $Pd(OH)_2$ é 3×10^{-28} e que o potencial padrão para a reação $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$ é 0,915 V.

14-29. A partir dos potenciais padrões de redução do $Br_2(aq)$ e $Br_2(l)$ no Apêndice H, calcule a solubilidade do Br_2 em água a 25°C. Represente sua resposta em g/L.

14-30. Dadas as seguintes informações (onde Y é EDTA)

$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + Y^{4-} \qquad E^\circ = -0{,}730\ V$$

$$FeY^{2-}: \quad K_f = 2{,}1 \times 10^{14}$$

$$FeY^-: \quad K_f = 1{,}3 \times 10^{25}$$

calcule o potencial padrão para a reação

$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

14-31. Para uma modesta excursão da temperatura além de 25°C, a mudança no E° para uma semi-reação pode ser escrita da forma

$$E^\circ(T) = E^\circ + \left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)\Delta T$$

onde $E^\circ(T)$ é o potencial padrão de redução na temperatura T(°C), e ΔT é $(T - 25)$. Para a reação $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$, $dE^\circ/dT = 0{,}533$ mV/K próximo a 25°C. Encontre E° para essa semi-reação a 50°C.

14-32. Este problema é um pouquinho complicado. Calcule E°, ΔG° e K para a reação

$$2Cu^{2+} + 2I^- + HO{-}C_6H_4{-}OH \rightleftharpoons 2CuI(s) + O{=}C_6H_4{=}O + 2H^+$$

(Hidroquinona → Quinona)

que é a soma de *três* semi-reações listadas no Apêndice H. Utilize ΔG° $(= -nFE^\circ)$ de cada uma das semi-reações para encontrar ΔG° para a reação final. Note que se você inverter a direção da reação, inverterá o sinal de ΔG°.

Utilizando Pilhas como Sondas Químicas

14-33. Utilizando a pilha da Fig. 14-8 como exemplo, explique o que queremos dizer quando afirmamos que existe um equilíbrio *dentro* de cada semipilha mas não necessariamente *entre* as duas semipilhas.

14-34. Neste problema utilizaremos uma pilha semelhante à da Fig. 14-8 como uma sonda para encontrarmos a concentração de Cl^- no compartimento da direita. A pilha é

$$Pt(s) \mid H_2(g,\ 1{,}00\ atm) \mid H^+(aq,\ pH = 3{,}60) \parallel Cl^-(aq,\ x\ M) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

(a) Escreva as reações para cada semipilha, uma reação final balanceada e a equação de Nernst para a reação final da pilha.
(b) Sabendo que a tensão medida da pilha é de 0,485 V, encontre $[Cl^-]$ no compartimento da direita.

14-35. O eletrodo de quinidrona foi introduzido em 1921 como um meio de medida de pH.[10]

$$Pt(s) \mid 1{:}1 \text{ razão do número de moles da quinona } (aq) \text{ e da hidroquinona } (aq), \text{ pH desconhecido} \parallel Cl^-\ (aq,\ 0{,}50\ M) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l) \mid Pt(s)$$

A solução cujo pH é para ser medido é colocada na semipilha da esquerda, que também contém uma razão molar 1:1 de quinona e hidroquinona. A reação da semipilha é

$$O{=}C_6H_4{=}O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HO{-}C_6H_4{-}OH$$

(Quinona → Hidroquinona)

(a) Escreva as reações para a semipilha da direita e para toda a pilha. Escreva a equação de Nernst para toda a pilha.
(b) Ignorando as atividades e utilizando a relação $pH = -\log[H^+]$, a equação de Nernst pode ser mudada para a seguinte forma $E(\text{pilha}) = A + (B \cdot pH)$, onde A e B são constantes. Encontre os valores numéricos de A e B a 25°C.
(c) Se o pH foi de 4,50, em que direção os elétrons circulariam pelo potenciômetro?

14-36. A tensão da pilha a seguir é de 0,490 V. Encontre K_b para a base orgânica RNH_2.

$$Pt(s) \mid H_2(1{,}00\ atm) \mid RNH_2(aq,\ 0{,}10\ M),\ RNH_3^+Cl^-(aq,\ 0{,}050\ M) \mid EPH$$

14-37. A tensão da pilha da figura a seguir é de $-0{,}246$ V. A semipilha da direita contém o íon metálico, M^{2+}, cujo potencial padrão de redução é $-0{,}266$ V.

$$M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \qquad E^\circ = -0{,}266\ V$$

V
$H_2(g,\ 0{,}50\ atm)$
Pt
M
28,0 mL de ácido pirofosfórico 0,0100 M
72,0 mL de KOH 0,0100 M
28,0 mL de M^{2+} 0,0100 M
72,0 mL de EDTA 0,0100 M
tamponado em pH 8,00

Pilha para o Problema 14-37.

Calcule K_f para o complexo metálico metal-EDTA.

14-38. A pilha seguinte foi construída para encontrar a diferença no K_{ps} entre duas formas naturais de $CaCO_3(s)$, chamadas de *calcita* e *aragonita*.[11]

$$Pb(s) \mid PbCO_3(s) \mid CaCO_3(s,\ \text{calcita}) \mid \text{tampão aquoso(pH 7,00)} \parallel \text{tampão aquoso(pH 7,00)} \mid CaCO_3(s,\ \text{aragonita}) \mid PbCO_3(s) \mid Pb(s)$$

Cada compartimento da pilha contém uma mistura de $PbCO_3$ sólido ($K_{ps} = 7{,}4 \times 10^{-14}$) e também calcita ou aragonita, as quais possuem $K_{ps} \approx 5 \times 10^{-9}$. Cada solução foi tamponada a pH 7,00 com um tampão inerte, e a pilha foi completamente isolada do CO_2 atmosférico. A tensão medida da pilha foi de $-1{,}8$ mV. Encontre a razão entre os produtos de solubilidade para a calcita e a aragonita.

$$\frac{K_{ps}\ (\text{para a calcita})}{K_{ps}\ (\text{para a aragonita})} = ?$$

14-39. *Não ignore os coeficientes de atividade neste problema.* Se a tensão para a pilha seguinte é 0,512 V, encontre K_{ps} para o $Cu(IO_3)_2$.

$$Ni(s) \mid NiSO_4(0{,}0025\ M) \parallel KIO_3(0{,}10\ M) \mid Cu(IO_3)_2(s) \mid Cu(s)$$

Os Bioquímicos Utilizam $E^{\circ\prime}$

14-40. Explique o que é $E^{\circ\prime}$ e por que ele é preferido na bioquímica em detrimento de E°.

14-41. Neste problema, encontraremos $E^{\circ\prime}$ para a reação $C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$.
(a) Escreva a equação de Nernst para a semi-reação, utilizando E° do Apêndice H.
(b) Rearrume a equação de Nernst para a forma

$$E = E^\circ + \text{outros termos} - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_2}}\right)$$

(c) A grandeza (E° + outros termos) é $E^{\circ\prime}$. Determine $E^{\circ\prime}$ para pH = 7,00.

14-42. Determine $E^{\circ\prime}$ para a semi-reação $(CN)_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN(aq)$.

14-43. Calcule $E^{\circ\prime}$ para a reação

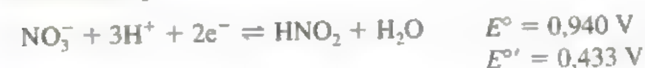
$$H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCO_2H \qquad E^\circ = 0{,}204\ V$$

14-44. Suponha que HOx é um ácido monoprótico com constante de dissociação $1,4 \times 10^{-5}$ e H_2Red^- é um ácido diprótico com constantes de dissociação de $3,6 \times 10^{-4}$ e $8,1 \times 10^{-8}$. Calcule $E°$ para a reação



$$HOx + e^- \rightleftharpoons H_2Red^- \qquad E°' = 0,062\ V$$

14-45. A partir da informação a seguir, encontre K_a para o ácido nitroso, HNO_2.



$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \qquad E° = 0,940\ V \qquad E°' = 0,433\ V$$

Juntando as Peças

14-46. Usando a reação



$$HPO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_2O \qquad E° = -0,234\ V$$

e as constantes de dissociação ácida do Apêndice G, calcule $E°$ para a reação



$$H_2PO_4^- + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_2O$$

14-47. Este problema requer conhecimento da lei de Beer, do Cap. 19. A forma oxidada (Ox) de uma flavoproteína que funciona como um agente redutor unieletrônico apresenta uma absortividade molar (ϵ) de $1,12 \times 10^4\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 457 nm em pH = 7,00. Para a forma reduzida (Red), $\epsilon = 3,82 \times 10^3\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 457 nm em pH 7,00.



$$Ox + e^- \rightleftharpoons Red \qquad E°' = -0,128\ V$$

O substrato (S) é a molécula reduzida pela proteína.



$$Red + S \rightleftharpoons Ox + S$$

Tanto S quanto S^- são incolores. Uma solução de pH 7,00 foi preparada misturando-se proteína suficiente mais substrato (Red + S) de forma que as concentrações iniciais de Red e S são de $5,70 \times 10^{-5}$ M cada uma. A absorvância a 457 nm foi de 0,500 em uma célula de 1,00 cm.

(a) Calcule as concentrações de Ox e de Red a partir dos dados de absorvância.
(b) Calcule as concentrações de S e de S^-.
(c) Calcule o valor de $E°'$ para a reação $S + e^- \rightleftharpoons S^-$.

14-48. *Como sabemos que o mercúrio(I) é um dímero?* Técnicas incluindo cristalografia de raios X, espectroscopia e medidas magnéticas demonstraram que o mercúrio(I) é quase sempre encontrado como um dímero, Hg_2^{2+}. Aqui está uma medida eletroquímica feita por um estudante[12] que permite a você distinguir o Hg^+ monomérico do Hg_2^{2+}. Uma pilha de concentração é uma na qual a única diferença entre as duas semipilhas é a concentração de uma espécie reagente. A pilha de concentração a seguir foi usada para todas as medidas:



$$Hg \mid Hg(I)(C_L) \parallel Hg(I)(C_R) \mid Hg$$

onde Hg(I) está presente a uma concentração C_L na semipilha da esquerda e a uma concentração C_R na semipilha da direita. A solução estoque A foi preparada de 2,8 g de nitrato de mercúrio(I) monoidratado, o qual é $HgNO_3 \cdot H_2O$ (PM 280,61) se Hg(I) é monoatômico ou $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (PM 561,22) se Hg(I) é diatômico. O sal foi dissolvido em 100,0 mL de uma solução de HNO_3 0,16 M contendo algumas gotas de Hg líquido para evitar a oxidação do Hg(I). A solução B era HNO_3 1,6 M. As cinco pilhas de concentração na tabela seguinte foram montadas e suas tensões foram medidas.

(a) Escreva as duas semi-reações para a pilha de concentração e escreva a equação de Nernst para a pilha completa se Hg(I) é monoatômico (i.e., Hg^+).
(b) Escreva as duas semi-reações para a pilha de concentração e escreva a equação de Nernst para a pilha completa se Hg(I) é diatômico (i.e., Hg_2^{2+}).
(c) Prepare um gráfico de *E versus* $\log(C_L/C_R)$ mostrando as linhas previstas por suas respostas para **(a)** e **(b)**.
(d) Calcule o quociente C_L/C_R para as pilhas 1-5. A sua resposta depende de Hg(I) ser monoatômico ou diatômico?
(e) Plote os pontos experimentais no gráfico em **(c)**. O Hg(I) é monoatômico ou diatômico?
(f) Qual é o propósito da solução B na semipilha da esquerda?
(g) Enganamo-nos um pouco. Se o material de partida fosse Hg^{2+}, teríamos obtido os mesmos resultados experimentais. Sugira algum experimento analítico que possa lhe informar o número de oxidação do Hg no material de partida.

Pilha	Semipilha da esquerda	Semipilha da direita	Potencial (mV)
1	solução A	Solução A	0
2	10,0 mL da solução A + 17,4 mL da solução B diluídos a 100,0 mL	Solução A	29
3	10,0 mL da solução da pilha 2 + 17,4 mL da solução B diluídos a 100,0 mL	Solução A	62
4	10,0 mL da solução da pilha 3 + 17,4 mL da solução B diluídos a 100,0 mL	Solução A	90
5	10,0 mL da solução da pilha 4 + 17,4 mL da solução B diluídas a 100,0 mL	Solução A	119

Notas e Referências

1. Para uma discussão do desenvolvimento de bateria para carros elétricos, veja G. L. Henricksen, W. H. DeLuca, and D. R. Vissers, *Chemtech*, November 1994, p. 32.

2. P. Krause and J. Manion, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 354.

3. L. P. Silverman and B. B. Bunn, *J. Chem.* Ed. **1992**, *69*, 309.

4. Para um estudo mais profundo dos diagramas de Latimer com planilhas eletrônicas, veja H. Frieser, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 786.

5. Um experimento utilizando a equação de Nernst para medir $E°$ é descrito por A. Arévalo and G. Pastor, *J. Chem. Ed.* **1985**, *62*, 882.

6. Para uma demonstração em sala de aula do uso de uma pilha como sonda química, veja R. H. Anderson, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 940.

7. A química do ácido ascórbico é discutida por D. T. Sawyer, G. Chiericato, Jr., and T. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6273.

8. P. C. Hinkle and R. E. McCarty, *Scientific American* (March 1978), p. 104; J. P. Abrahams, R. Lutter, A. G. W. Leslie, and J. E. Walker, *Nature* **1994**, *370*, 621.

9. Para um problema de equilíbrio avançado baseado no diagrama de Latimer do bromo, veja T. Michalowski, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 560.

10. E. C. S. Biilmann, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 910.

11. A pilha nesse problema não deve ter um resultado preciso devido ao *potencial de junção* em cada junção líquida (Seção 15-3). Uma maneira inteligente de contornar esse problema, utilizando uma pilha sem qualquer junção líquida, é descrita por P. A. Rock, *J. Chem. Ed.* **1975**, *52*, 787.

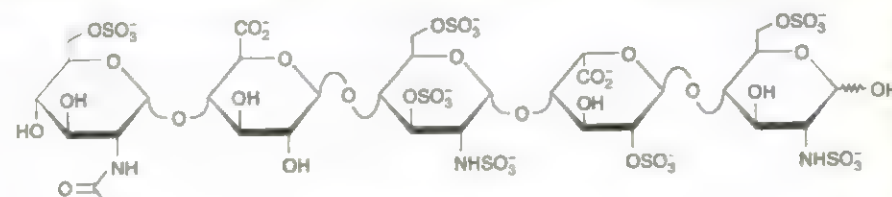
12. D. Bhattacharya and D. G. Peters, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 64.

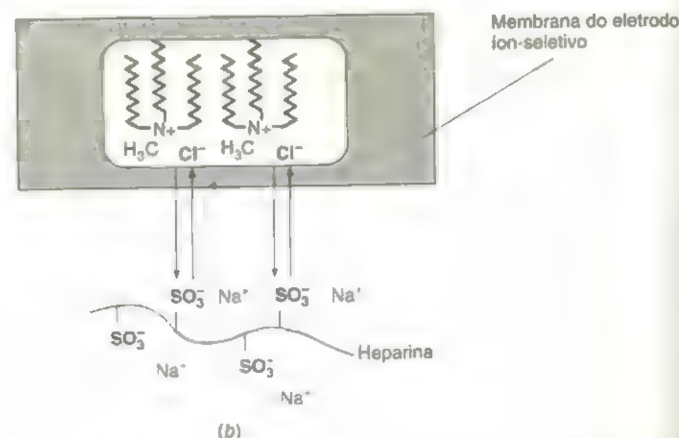
Um Sensor de Heparina

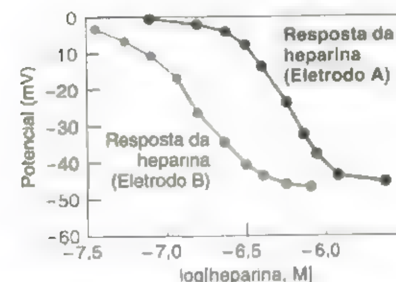


Célula de mastócito com numerosos grânulos pretos contendo moléculas reguladoras tais como a heparina. (Mi indica detalhes da superfície de uma célula chamados microvilosidades ou microconcavidades.)

[De R. G. Kessel and R. H. Kardon, *Tissues and Organs* (San Francisco: W. H. Freeman, & Co., 1978), p. 14, D. Lagunoff, *J. Invest Dermatol.* **1972**, 58, 296.]







Respostas de diferentes eletrodos para a heparina. A dureza da membrana do polímero e a concentração do reagente catiônico na membrana controlam a resposta do eletrodo

[De M. E. Meyerhoff, B. Fu, E. Bakker, J.-H. Yun, and V. C. Yang, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 168A.]

(*a*) Região ativa da molécula de heparina, mostrando substituintes carregados negativamente. A heparina pertence a uma classe de moléculas que são chamadas *proteoglicanas* e contêm em torno de 95% de polissacarídeo (açucar) e 5% de proteína.

[M. Petiton and C. A. A. van Boekel, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1839.]

(*b*) Diagrama esquemático mostrando troca iônica entre a heparina carregada negativamente e íons cloreto associados com íons tetralquilamônio dissolvidos na membrana do eletrodo íon-seletivo.

[S.-C. Ma, V. C. Yang, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 694; S.-C. Ma, V. C. Yang, B. Fu, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2078.]

A coagulação do sangue deve ser regulada com precisão no corpo humano para reduzir a *hemorragia* (sangramento) em um ferimento e a *trombose* (coagulação descontrolada) em tecidos saudáveis. O processo de intensa complexidade da coagulação é regulado por numerosas substâncias, inclusive a *heparina*, uma molécula altamente carregada negativamente secretada pelas células de mastócitos próximas às paredes dos vasos sanguíneos.

A concentração de heparina administrada durante uma cirurgia para prevenir a coagulação deve ser monitorada para impedir o sangramento descontrolado. Até recentemente, apenas o tempo de coagulação podia ser medido; não havia como determinar rápida e diretamente a heparina em níveis fisiológicos. Assim, foi projetado um eletrodo íon-seletivo para responder à heparina em tempo real durante uma cirurgia. As curvas de calibração mostradas aqui foram obtidas com diferentes eletrodos deliberadamente desenhados para responder a altas ou a baixas concentrações de heparina. Neste capítulo, vamos estudar os princípios de operação de eletrodos que respondem a constituintes particulares.

CAPÍTULO 15

Eletrodos e Potenciometria

Químicos engenhosos projetaram eletrodos que respondem seletivamente a um constituinte específico em solução ou em fase gasosa. Eletrodos íon-seletivos típicos são quase do tamanho da sua caneta. Realmente, os engenhosos químicos criaram transistores com efeito de campo íon-sensíveis que são do tamanho de centenas de micrômetros e podem ser inseridos em um vaso sangüíneo. O uso de eletrodos para medir potenciais que produzem informações químicas é chamado de **potenciometria**.

No caso mais simples, os constituintes em análise participam da química da pilha galvânica. Imagine uma solução contendo uma **espécie eletroativa** (o constituinte em análise) cuja atividade (concentração) desejamos medir. A espécie eletroativa pode doar ou receber elétrons de um eletrodo. Podemos pôr a amostra em uma semipilha pela inserção de um eletrodo (tal como um fio de platina) dentro da solução para transferir elétrons para ou do constituinte em análise. Como esse eletrodo responde diretamente ao constituinte, ele é chamado de **eletrodo indicador**. Conectamos, então, essa semipilha a uma segunda semipilha através de uma ponte salina. A segunda semipilha tem uma composição fixa, portanto teremos um potencial constante. Devido ao seu potencial constante, a segunda semipilha é chamada de **eletrodo de referência**. O potencial da pilha é a diferença entre o potencial variável que responde para a atividade do constituinte e o potencial constante do eletrodo de referência.

O *eletrodo indicador* responde à atividade do constituinte em análise, enquanto o *eletrodo de referência* mantém um potencial fixo (referência).

15-1 Eletrodos de Referência

Suponha que você tenha uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+}. Você fará dessa solução parte de uma pilha, de maneira que o caminho do potencial lhe dirá as concentrações relativas dessas espécies, isto é, o valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.* A Fig. 15-1 mostra como fazê-lo. Um fio de platina é inserido como um eletrodo indicador através do qual o Fe^{3+} pode receber elétrons ou o Fe^{2+} pode perder elétrons. A semipilha da esquerda serve para completar a pilha galvânica e tem um potencial constante.

As duas semi-reações (escritas como *redução*) podem ser escritas como se segue:



Eletrodo da direita: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^\circ_+ = 0{,}771\ V$



Eletrodo da esquerda: $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $\quad E^\circ_- = 0{,}222\ V$

Os potenciais de eletrodo são

$$E_+ = 0{,}771 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$E_- = 0{,}222 - 0{,}05916 \log[Cl^-]$$

e o potencial da pilha é exatamente a diferença entre E_+ e E_-:**

$$E = \left\{0{,}771 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - \{0{,}222 - 0{,}05916 \log[Cl^-]\}$$

*Na verdade, o potencial nos diz a razão da atividade, $\mathcal{A}_{Fe^{2+}} / \mathcal{A}_{Fe^{3+}}$. Contudo, desprezamos os coeficientes de atividade e escrevemos a equação de Nernst com concentrações em vez de atividades.

**E_+ é o potencial do eletrodo preso ao borne positivo do potenciômetro. E_- é o potencial do eletrodo preso ao borne negativo do potenciômetro.

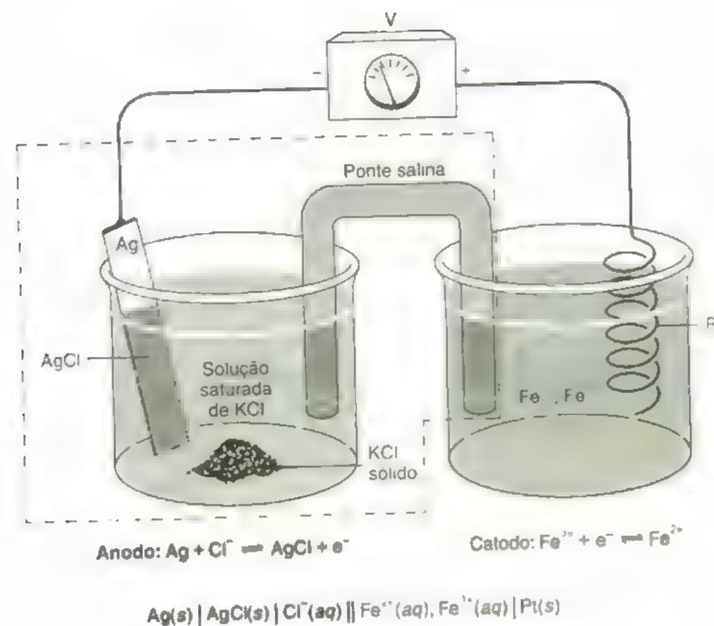


Fig. 15-1 Uma pilha galvânica que pode ser usada para medir a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ na semipilha da direita. O fio de platina é o *eletrodo indicador*, e o conjunto da semipilha da esquerda mais a ponte salina (dentro da linha pontilhada) pode ser considerado um *eletrodo de referência*.

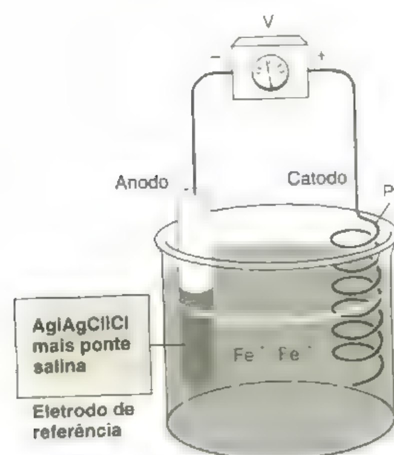


Fig. 15-2 Outra vista da Fig. 15-1. O conteúdo do boxe à esquerda (linha tracejada) na Fig. 15-1 agora é considerado um eletrodo de referência mergulhado na solução do constituinte em análise.

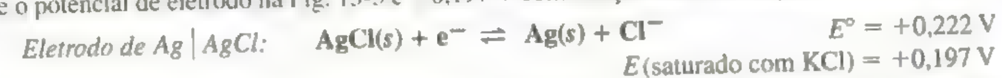
A concentração de Cl^- na semipilha da esquerda é constante, fixada pela solubilidade do KCl, com o qual a solução é saturada. Portanto, o potencial da pilha varia apenas quando a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ varia.

A semipilha da esquerda na Fig. 15-1 pode ser considerada um *eletrodo de referência*. Podemos ilustrar a pilha e a ponte salina fechadas por uma linha pontilhada como uma unidade imersa na solução do constituinte em análise, como mostra a Fig. 15-2. O fio de platina é o eletrodo indicador cujo potencial responde ao quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. O eletrodo de referência completa a reação redox e provê um *potencial constante* para o lado esquerdo do potenciômetro. Mudanças no potencial da pilha podem ser inequivocamente atribuídas a mudanças na razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

Eletrodo de Referência de Prata-Cloreto de Prata[1]

O eletrodo de referência contornado pela linha pontilhada na Fig. 15-1 é chamado de **eletrodo de prata-cloreto de prata**. A Fig. 15-3 mostra como a semipilha na Fig. 15-1 é reconstruída como um tubo fino que pode ser imerso na solução do constituinte na Fig. 15-2.

O potencial padrão de redução para o par AgCl | Ag é +0,222 V a 25°C. Este deverá ser o potencial de um eletrodo de prata-cloreto de prata se $\mathcal{A}_{Cl^-}$ for unitária. Mas a atividade do Cl^- em uma solução saturada de KCl a 25°C não é unitária, e o potencial de eletrodo na Fig. 15-3 é +0,197 V com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25°C.



Eletrodo de Ag | AgCl: $\quad \mathbf{AgCl}(s) + \mathbf{e}^- \rightleftharpoons \mathbf{Ag}(s) + \mathbf{Cl}^- \qquad E° = +0{,}222\ V$

E(saturado com KCl) = +0,197 V

A Fig. 15-4 mostra um eletrodo de junção dupla que diminui o contato entre a solução do constituinte e a solução de KCl do eletrodo de referência. Um problema com os eletrodos de referência é que os poros do tampão venham a ser entupidos, causando assim resposta elétrica lenta e instável. Alguns projetos incorporam uma pilha de fluxo capilar no lugar de um tampão poroso. Outros projetos permitem injetar solução fresca do eletrodo direto à junção eletrodo-constituinte em análise antes de uma medida.

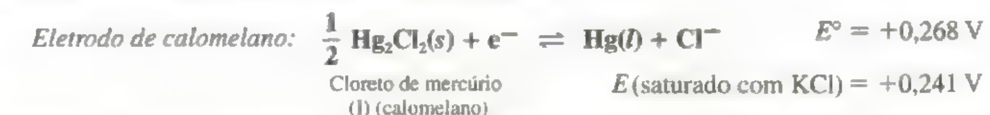


Fig. 15-3 Diagrama de um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

Fig. 15-4 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata com dupla junção. O eletrodo interno é o mesmo que o da Fig. 15-3. O compartimento externo pode conter uma solução de KCl ou outra solução que seja mais compatível com a solução do constituinte. Se você não precisa de Cl^- em contato com o constituinte, por exemplo, o eletrodo externo pode ser preenchido com solução de KNO_3. Como as soluções eletrolíticas interna e externa misturam-se lentamente, o eletrodo externo às vezes tem que ser preenchido com nova solução de KNO_3. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Eletrodo de Calomelano

O **eletrodo de calomelano** na Fig. 15-5 é baseado na reação



Eletrodo de calomelano: $\quad \frac{1}{2}\,\mathbf{Hg_2Cl_2}(s) + \mathbf{e}^- \rightleftharpoons \mathbf{Hg}(l) + \mathbf{Cl}^- \qquad E° = +0{,}268\ V$

Cloreto de mercúrio (I) (calomelano) $\qquad E$(saturado com KCl) = +0,241 V

O potencial padrão ($E°$) para essa reação é +0,268 V. Se a pilha é saturada com KCl a 25°C, a atividade do Cl^- é tal que o potencial é +0,241 V. Um eletrodo de calomelano saturado com KCl é chamado de **eletrodo de calomelano saturado**. Ele é encontrado com tal freqüência que é abreviado **E.C.S.** A vantagem do uso de uma solução saturada de KCl é que a concentração de cloreto não muda caso parte do líquido se evapore.

Conversões de Potencial entre Diferentes Escalas de Referência

Algumas vezes precisamos converter potenciais entre diferentes escalas de referência. Se um eletrodo tem um potencial de −0,461 V relacionado a um eletrodo de calomelano, qual é o seu potencial concernente a um eletrodo de prata-cloreto de prata? Qual será o potencial referente a um eletrodo padrão de hidrogênio?

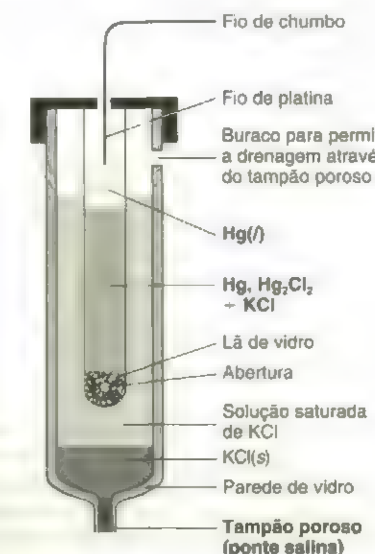
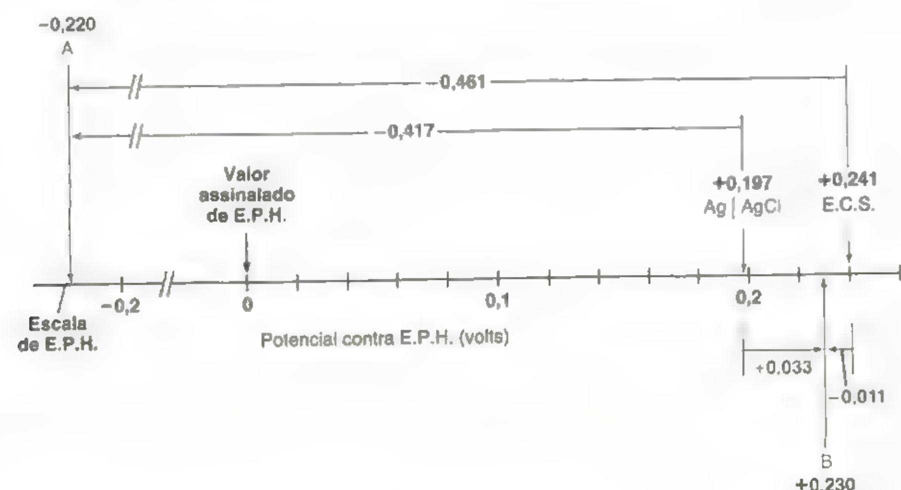


Fig. 15-5 Um eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.).

Para responder a essas questões, considere a seguinte escala, que mostra os potenciais dos eletrodos de calomelano e de prata-cloreto de prata com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio:



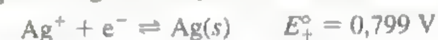
Você pode ver que o ponto A, que é −0,461 V do E.C.S., é −0,417 V do eletrodo prata-cloreto de prata e −0,220 V com relação ao E.P.H. E quanto ao ponto B, cujo potencial é +0,033 V com relação ao eletrodo de prata-cloreto de prata? Sua posição é −0,011 V do potencial do E.C.S. e +0,230 V com relação ao E.P.H. Mantendo esse diagrama em mente, você pode converter potenciais de uma escala para outra.

15-2 Eletrodos Indicadores

Iremos estudar duas classes principais de eletrodos indicadores neste capítulo. Os *eletrodos metálicos* descritos nesta seção desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox na superfície do metal. Os *eletrodos íon-seletivos* descritos mais adiante não são baseados no processo redox. Em seu lugar, a migração seletiva de um tipo de íon através da membrana do eletrodo gera um potencial elétrico.

O eletrodo indicador metálico mais comum é feito de platina, que é relativamente *inerte* — ela não participa em várias reações químicas. Seu propósito é simplesmente transmitir elétrons para uma espécie em solução ou a partir dela. Eletrodos de ouro são certamente mais inertes que os de platina. Vários tipos de carbono são usados como eletrodos indicadores porque a taxa de várias reações redox na superfície do carbono é rápida. Um eletrodo de metal trabalha melhor quando sua superfície é grande e limpa. Um rápido mergulho em ácido nítrico concentrado, seguido por lavagem com água destilada, é muitas vezes eficaz para limpar a superfície de um eletrodo.

A Fig. 15-6 mostra como um eletrodo de prata pode ser usado em conjunto com um eletrodo de referência de calomelano para medir a concentração de Ag^+.[2] A reação no eletrodo indicador de prata é



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E_+^\circ = 0{,}799\ V$$

A reação na pilha de referência é



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad E_- = 0{,}241\ V$$

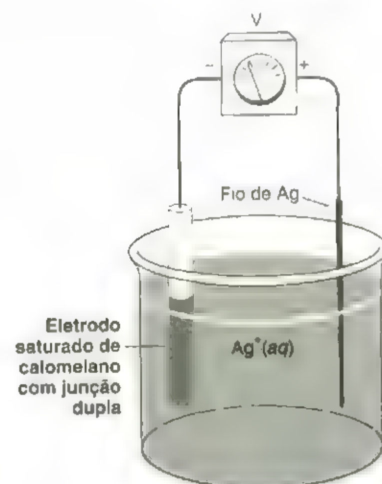


Fig. 15-6 Uso de eletrodos de prata e de calomelano para medir a concentração de Ag^+ em uma solução. O eletrodo de calomelano possui uma junção dupla, como a da Fig. 15-4. O compartimento externo do eletrodo é enchido com KNO_3, assim não há contato direto entre a solução de KCl do compartimento interno e o Ag^+ do bécher.

e o potencial de referência da semipilha (E_-, não E°) é fixado em 0,241 V porque a pilha de referência é saturada com KCl. A equação de Nernst para a pilha total é então

$$E = E_+ - E_- = \underbrace{\left\{0{,}799 - 0{,}05916 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)\right\}}_{\text{Potencial do eletrodo indicador Ag | Ag}^+} - \underbrace{\{0{,}241\}}_{\text{Potencial do eletrodo de referência E.C.S.}}$$

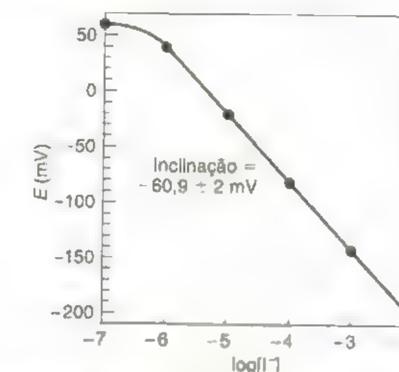
$$E = 0{,}558 + 0{,}05916 \log[Ag^+] \qquad (15\text{-}1)$$

Isto é, o potencial da pilha na Fig. 15-6 fornece uma medida direta de $[Ag^+]$. Idealmente, o potencial varia de 59,16 mV (a 25°C) para cada mudança de fator de 10 na $[Ag^+]$.

Na Fig. 7-9 usamos um eletrodo indicador de prata e um eletrodo de referência de *vidro*. O eletrodo de vidro responde ao pH, como será discutido rapidamente. A pilha na Fig. 7-9 contém uma solução-tampão para manter o pH constante. Portanto, o eletrodo de vidro permanece a um potencial constante; está sendo usado de uma maneira não-convencional como um eletrodo de referência.

Receita para um Eletrodo Iodeto-Seletivo

Lacre com cimento epóxi um fio de prata (conectado a um fio de cobre) dentro de um tubo de vidro, de maneira que 10 mm do fio de prata se estendam para fora do tubo. Mergulhe o fio em uma solução 8 M de HNO_3, lave com água e mergulhe por 30 min em uma solução 0,1 M de $HgCl_2$. Esse tratamento ativa a superfície do fio pela deposição de $HgCl_2$ e AgCl sobre a prata. Lave o fio com água, sature-o em uma solução 0,1 M de KI por 24 h no escuro e lave-o novamente com água. O resultado é uma camada firmemente aderida de AgI, continuamente graduado até o Ag puro abaixo da superfície. Explique como esse eletrodo trabalha.



Resposta do eletrodo (*versus* E.C.S.) para o I^- em uma solução de KNO_3 a 0,1 M. [De D. Dobčnik, J. Stergulec, and S. Gomišček, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 494.]

EXEMPLO Titulação Potenciométrica de Precipitação

Cem mililitros de uma solução contendo NaCl a 0,1000 M foram titulados com uma solução 0,1000 M de $AgNO_3$, e o potencial da pilha foi monitorado como se mostra na Fig. 15-6. Calcule o potencial após a adição de 65,0; 100,0 e 103,0 mL da solução de $AgNO_3$.

SOLUÇÃO A reação da titulação é



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

para a qual V_e (o ponto de equivalência) é 100,0 mL.

Em 65,0 mL: 65,0% do cloreto foram precipitados e 35,0% permanecem em solução:

$$[Cl^-] = \underbrace{(0{,}350)}_{\text{Fração remanescente}}\ \underbrace{(0{,}1000\ M)}_{\text{Concentração original de Cl}^-}\ \underbrace{\left(\frac{100{,}0}{165{,}0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0{,}0212\ M$$

(100,0 = Volume inicial de Cl^-; 165,0 = Volume total de solução)

Para encontrar o potencial da pilha na Eq. 15-1, precisamos conhecer $[Ag^+]$:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}\ (\text{para AgCl})}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}0212} = 8{,}5 \times 10^{-9}\ M$$

O potencial da pilha é, então,

$$E = 0{,}558 + 0{,}05916\log(8{,}5 \times 10^{-9}) = 0{,}081 \text{ V}$$

Em 100,0 mL: Este é o ponto de equivalência, em que $[Ag^+] = [Cl^-]$:

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = K_{ps}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 1{,}3_4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$E = 0{,}558 + 0{,}05916\log(1{,}3_4 \times 10^{-5}) = 0{,}270 \text{ V}$$

Em 103,0 mL: Há um excesso de 3,0 mL da solução 0,1000 M de $AgNO_3$ na solução. Portanto,

$$[Ag^+] = \underbrace{(0{,}1000 \text{ M})}_{\text{Concentração inicial de } Ag^+}\underbrace{\left(\frac{3{,}0}{203{,}0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 1{,}4_8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(3,0: Volume inicial de Ag^+; 203,0: Volume total da solução)

e podemos escrever

$$E = 0{,}558 + 0{,}05916\log(1{,}4_8 \times 10^{-3}) = 0{,}391 \text{ V}$$

Com alguma imaginação, podemos dizer que um *eletrodo de prata é também um eletrodo de haleto, se haleto de prata sólido estiver presente na pilha*. Se a solução contém $AgCl(s)$, podemos escrever

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} \quad \Rightarrow \quad [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Colocando esse valor de $[Ag^+]$ na Eq. 15-1 temos

$$E = 0{,}558 + 0{,}05916\log\left(\frac{K_{ps}}{[Cl^-]}\right)$$

Isto é, o potencial responde a mudanças na concentração de Cl^-.

Alguns metais, como Ag, Cu, Zn, Cd e Hg, podem ser usados como eletrodos indicadores para seus íons aquosos. A maioria dos metais, entretanto, é inadequada para esse propósito porque o equilíbrio $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ não é prontamente estabelecido na superfície do metal.

A Demonstração 15-1 é um bom exemplo de eletrodos de referência e indicadores.

15-3 O que É uma Junção de Potencial?

Sempre que duas soluções eletrolíticas diferentes estão em contato, uma diferença de potencial (chamada de **potencial de junção**) desenvolve-se em suas interfaces. Esse pequeno potencial (normalmente uns poucos milivolts) é encontrado em cada final de uma ponte salina que conecta duas semipilhas. *O potencial de junção interpõe uma limitação fundamental à exatidão das medidas potenciométricas diretas*, porque normalmente não sabemos a contribuição da junção à medida do potencial.

Para entender por que o potencial de junção ocorre, considere uma solução contendo NaCl em contato com água destilada (Fig. 15-7). Os íons Na^+ e Cl^- começam a se difundir da solução de NaCl para a fase de água. Entretanto, o íon Cl^- possui uma **mobilidade** maior do que a do Na^+, isto é, o Cl^- se difunde mais rápido que o Na^+. Em conseqüência, uma região rica em Cl^-, com excesso de carga negativa, desenvolve-se na frente. Atrás é uma região carregada positivamente vazia de Cl^-. O resultado é uma diferença de potencial elétrico na junção das fases de NaCl e H_2O. O potencial de junção opõe-se ao movimento do Cl^- e acelera o movimento do Na^+. A constante do potencial de junção representa um balanço entre as diferentes mobilidades que cria uma carga desequilibrada, e a tendência da carga desequilibrada resultante é retardar o movimento do Cl^-.

As mobilidades de vários íons são mostradas na Tabela 15-1, e alguns potenciais de junção líquidos são listados na Tabela 15-2. É usada uma solução saturada em KCl em uma ponte salina porque o K^+ e o Cl^- têm mobilidades semelhantes. Os potenciais de junção nas duas interfaces de uma ponte salina de KCl são fracos.

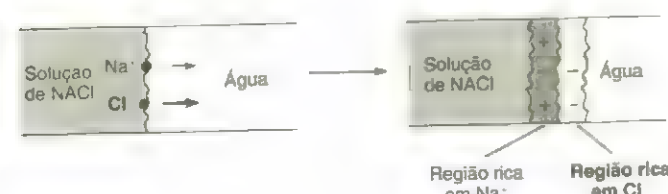
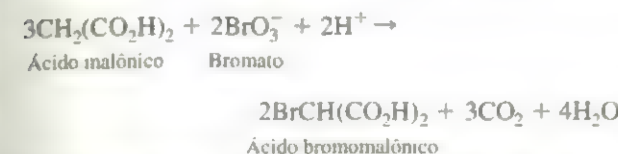


Fig. 15-7 Desenvolvimento do potencial de junção causado pela diferença de mobilidades do Na^+ e do Cl^-.

Demonstração 15-1 Potenciometria com uma Reação Oscilante

Os princípios da potenciometria podem ser ilustrados de uma maneira fascinante com o uso de *reações oscilantes*, nas quais as concentrações de várias espécies oscilam entre valores altos e baixos, em vez de monotonicamente chegarem a seus valores de equilíbrio. Apesar do procedimento oscilatório, a energia livre do sistema diminui ao longo de toda a reação.[3]

Um exemplo interessante é a reação de Belousov-Zhabotinskii:



$$\underset{\text{Ácido malônico}}{3CH_2(CO_2H)_2} + \underset{\text{Bromato}}{2BrO_3^-} + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{Ácido bromomalônico}}{2BrCH(CO_2H)_2} + 3CO_2 + 4H_2O$$

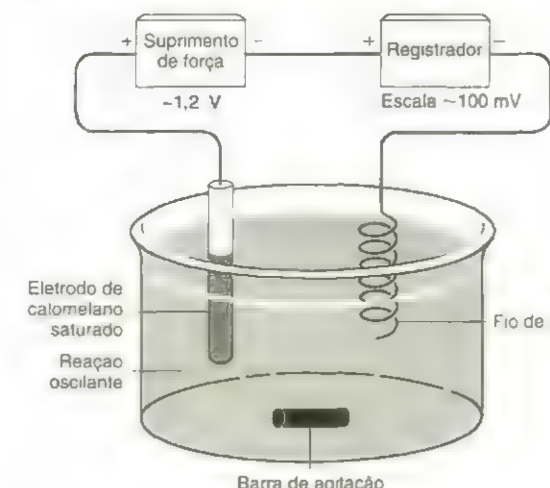
Durante a oxidação do ácido malônico pelo bromato catalisada pelo cério, a razão $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ oscila por um fator de 10 a 100.[4] Quando a concentração do Ce^{4+} é alta, a solução é amarela. Quando o Ce^{3+} predomina, a solução é incolor. Com indicadores redox (Seção 16-2), essa reação oscila através de uma seqüência de cores.[5]

Uma oscilação entre amarelo e incolor é obtida em um bécher de 300 mL com as seguintes soluções:

160 mL de H_2SO_4 a 1,5 M
40 mL de ácido malônico a 2 M
30 mL de $NaBrO_3$ a 0,5 M (ou solução saturada de $KBrO_3$)
4 mL de solução saturada de sulfato cérico amoniacal ($Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$)

Após um período de indução de 5 a 10 min com agitação magnética, as oscilações podem ser iniciadas com a adição de 1 mL da solução de sulfato cérico amoniacal. A reação é um pouco temperamental e pode precisar de mais Ce^{4+} durante um período de 5 min para dar início às oscilações.

Uma pilha galvânica é desenvolvida em torno da reação como mostra a figura. O valor de $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ é monitorado por eletrodos de platina e calomelano. Você deve ser capaz de escrever as reações da pilha e uma equação de Nernst para esse experimento.



Aparelho usado para monitorar a razão $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ para uma reação oscilante. [A idéia para essa demonstração veio de George Rossman, California Institute of Technology.]

No lugar de um potenciômetro (um medidor de pH), usamos um registrador para mostrar as oscilações. Como o potencial oscila sobre uma faixa de ~100 mV mas é centrado próximo a ~1,2 V, o potencial da pilha é compensado por ~1,2 V com qualquer suplemento de força disponível. O traçado (*a*) mostra o que é normalmente observado. O potencial varia rapidamente durante a mudança abrupta de incolor para amarelo e gradualmente durante uma suave mudança do amarelo para o incolor. O traçado (*b*) mostra dois ciclos diferentes superpostos na mesma solução. Esse evento raro acontece espontaneamente em uma reação que oscila normalmente por volta de 30 min.[6]

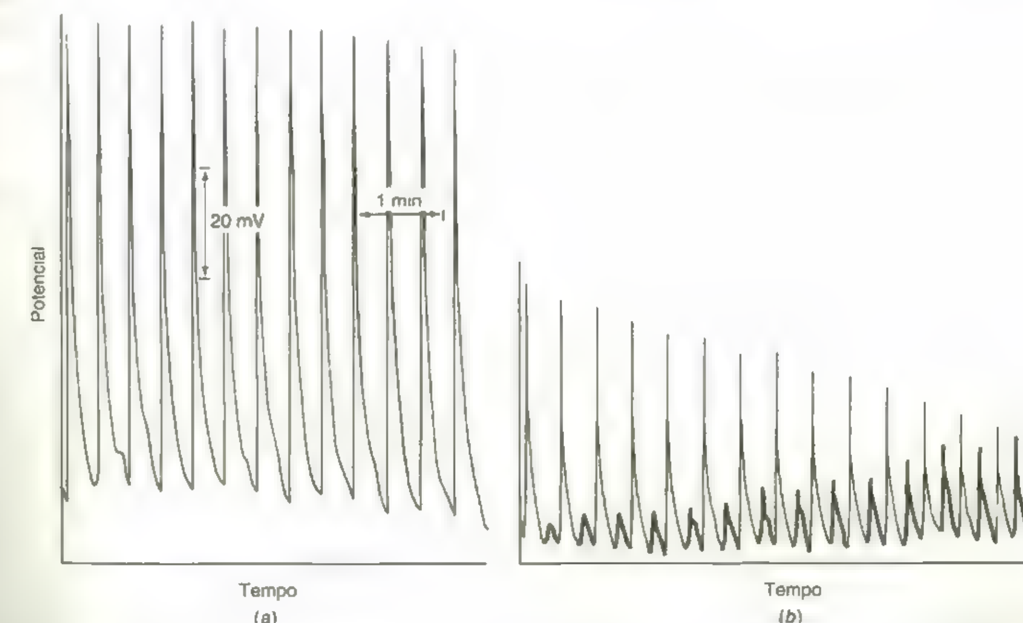


Tabela 15-1 Mobilidades dos íons em água a 25°C

Íon	Mobilidade $[m^2/(s \cdot V)]^a$
H^+	**$36,30 \times 10^{-8}$**
Rb^+	$7,92 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$
La^{3+}	$7,21 \times 10^{-8}$
Ba^{2+}	$6,59 \times 10^{-8}$
Ag^+	$6,42 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6,12 \times 10^{-8}$
Cu^{2+}	$5,56 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$
Li^+	$4,01 \times 10^{-8}$
OH^-	**$20,50 \times 10^{-8}$**
$Fe(CN)_6^{4-}$	$11,45 \times 10^{-8}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	$10,47 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-8}$
Br^-	$8,13 \times 10^{-8}$
I^-	$7,96 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$
ClO_4^-	$7,05 \times 10^{-8}$
F^-	$5,70 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$4,61 \times 10^{-8}$
$CH_3CO_2^-$	$4,24 \times 10^{-8}$

a. A mobilidade de um íon é a velocidade final que uma partícula alcança em um campo elétrico de 1 V/m. Mobilidade = velocidade/campo. As unidades de mobilidade são portanto (m/s)/(V/m) = $m^2/(s \cdot V)$.

Tabela 15-2 Potenciais de junção líquida a 25°C

Junção	Potencial (mV)
0,1 M NaCl | 0,1 M KCl	−6,4
0,1 M NaCl | 3,5 M KCl	−0,2
1 M NaCl | 3,5 M KCl	−1,9
0,1 M HCl | 0,1 M KCl	+27
0,1 M HCl | 3,5 M KCl	+3,1

Nota: Um sinal positivo significa que o lado direito da junção torna-se positivo com respeito ao lado esquerdo.

Todavia, a Tabela 15-2 mostra que o potencial de junção de 0,1 M HCl|3,5 M KCl é 3,1 mV. Logo veremos que um eletrodo medidor de pH possui uma resposta de 59 mV por unidade de pH. Um eletrodo medidor de pH imerso em uma solução de HCl 0,1 M terá um potencial de junção de ~3 mV, o qual corresponde a um erro de 0,05 unidades de pH (que é um erro de 12% na concentração de H^+).

EXEMPLO Potencial de Junção

Uma solução 0,1 M de NaCl foi colocada em contato com uma solução 0,1 M de $NaNO_3$. Que lado da junção será positivo e qual será negativo?

SOLUÇÃO Como $[Na^+]$ é igual em ambos os lados, não haverá difusão líquida de Na^+ cruzando a junção. Entretanto, o Cl^- se difundirá na solução de $NaNO_3$, e o NO_3^- se difundirá na solução de NaCl. A mobilidade do Cl^- é maior do que a do NO_3^-, assim a região do NaCl será esgotada de Cl^- mais rapidamente que a região de $NaNO_3$ será esgotada de NO_3^-. O lado do $NaNO_3$ se tornará negativo, e o lado do NaCl se tornará positivo.

15-4 Medida do pH com um Eletrodo de Vidro

O **eletrodo de vidro*** usado para medir pH é o exemplo mais comum de um *eletrodo íon-seletivo*. Idealmente, um **eletrodo íon-seletivo** responde apenas a um íon pretendido e não é afetado por outras espécies. Na prática, há sempre alguma interferência de outros íons.

Termodinâmica dos Eletrodos Íon-Seletivos

Os eletrodos íon-seletivos são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos no fato de que os eletrodos íon-seletivos não dependem do processo redox. A característica chave de um eletrodo íon-seletivo *ideal* é uma fina membrana através da qual apenas o íon pretendido pode migrar. Outros íons não podem atravessar a membrana.

Considere a membrana do eletrodo seletivo para o íon cálcio mostrado esquematicamente na Fig. 15-8. A membrana porosa é saturada com uma solução de um ligante de cálcio que está preso à membrana. Íons metálicos diferentes do Ca^{2+} não se ligam muito bem ao ligante na membrana. Na solução inicial na Fig. 15-8a, há uma alta concentração de Ca^{2+} no lado direito da membrana e uma baixa concentração no lado esquerdo. Na Fig. 15-8b, uma pequena quantidade de Ca^{2+}

*Você pode fazer seu próprio eletrodo de vidro de um enfeite de árvore de Natal! Veja R. T. da Rocha, I. G. R. Gutz, and C. L. do Lago, *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 1135.

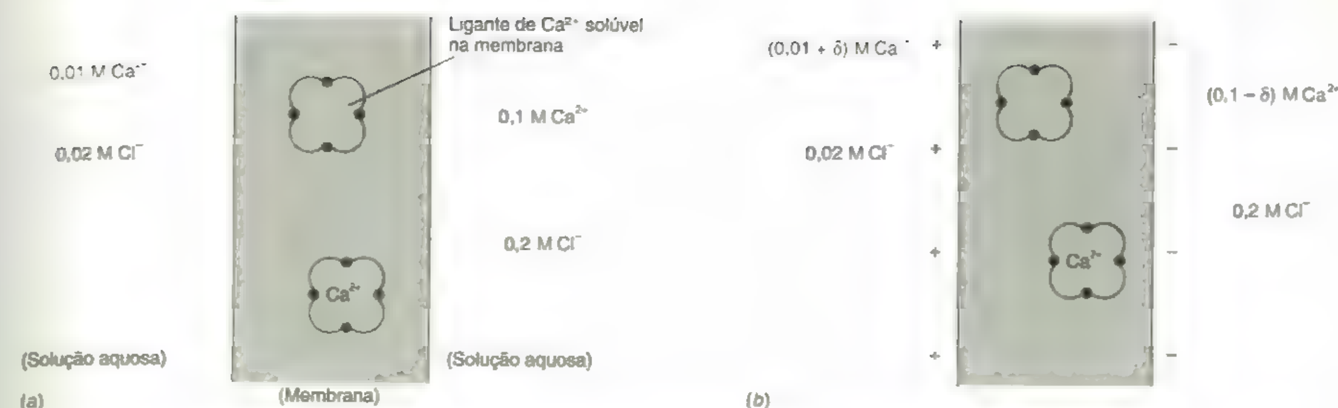


Fig. 15-8 Mecanismo do eletrodo íon-seletivo. (*a*) Condições iniciais antes da migração de Ca^{2+} através da membrana. (*b*) Após δ moles de Ca^{2+} por litro terem atravessado a membrana, conferindo ao lado esquerdo uma carga de +2δ mol/L e ao lado direito uma carga de −2δ mol/L. A carga acaba formando uma pausa na migração de íons. A diferença de potencial elétrico estabelecida através da membrana nos diz as concentrações relativas do íon em análise em cada lado da membrana.

se difundiu através da membrana (transportada pela ligação do Ca^{2+} ao ligante) da direita para a esquerda. Essa difusão cria um excesso de carga positiva no lado esquerdo e um excesso de carga negativa no lado direito. As cargas excessivas impedem outras migrações de Ca^{2+}. A diferença de potencial elétrico no equilíbrio (E) que resulta da difusão do Ca^{2+} é relacionada à diferença de concentração (na verdade, atividade) do Ca^{2+} dos dois lados da membrana.

Quando uma molécula ou um íon se difunde de uma região de atividade $\mathcal{A}_1$ para uma região de atividade $\mathcal{A}_2$, a variação de energia livre é $\Delta G = -RT\ln(\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2)$, onde R é a constante dos gases e T é a temperatura (K). No estado de equilíbrio, a diminuição da energia livre devido à difusão é equilibrada pela diminuição da energia livre da repulsão de cargas semelhantes:

$$\underbrace{-RT\ln\left(\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2}\right)}_{\Delta G \text{ devido à diferença de potencial}} = \underbrace{-nFE}_{\Delta G \text{ devido à carga não-balanceada}} \qquad (15\text{-}2)$$

onde F é a constante de Faraday e n é a carga do íon. Convertendo-se ln para log e resolvendo-se para E, obtém-se uma expressão para a diferença de potencial através da membrana:

Diferença de potencial elétrico para eletrodo íon-seletivo:

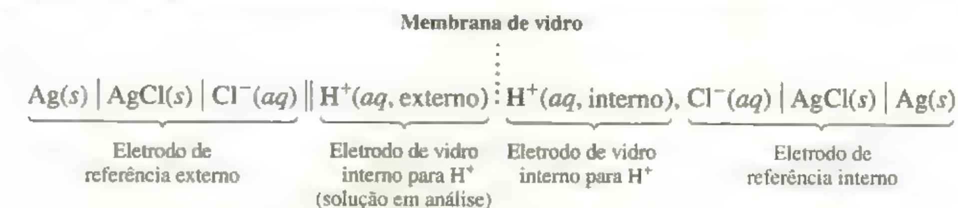
$$E = \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2}\right) = \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2}\right) \quad \text{(potencial a 25°C)} \qquad (15\text{-}3)$$

A Eq. 15-3 aplica-se a qualquer eletrodo íon-seletivo, incluindo o eletrodo de vidro de pH.

Uma diferença de 59,16 mV (a 25°C) forma-se através de um eletrodo de vidro de pH para cada diferença de fator de 10 na atividade do H^+ através da membrana do eletrodo. Como uma diferença de fator de 10 na atividade do H^+ é uma unidade de pH, uma diferença de, digamos, 4,00 unidades de pH levará a uma diferença de potencial de 4,00 × 59,16 = 237 mV. A carga de um íon cálcio é $n = 2$, assim a diferença de potencial de 59,16/2 = 29,58 mV é esperada para cada diferença de fator de 10 na atividade do Ca^{2+} através da membrana de um eletrodo íon-seletivo para o cálcio.

O Eletrodo de Vidro

Um típico **eletrodo de combinação** de pH, reunindo os eletrodos de vidro e de referência em um corpo único, é mostrado na Fig. 15-9. Um diagrama de linha dessa pilha pode ser escrito como se segue:



A parte do eletrodo sensível ao pH é a fina membrana de vidro na forma de um bulbo na parte inferior dos eletrodos nas Figs. 15-9 e 15-10. O eletrodo de referência à esquerda da linha do diagrama anterior é o eletrodo em espiral Ag|AgCl no eletrodo de combinação na Fig. 15-9. O eletrodo de referência do lado direito da linha do diagrama é o

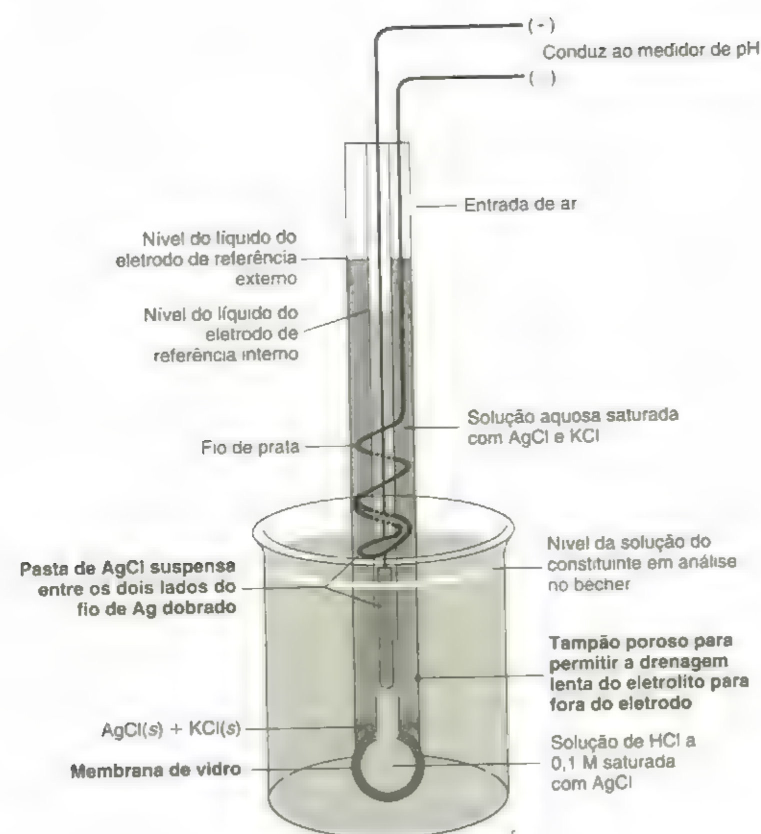


Fig. 15-9 Diagrama de um eletrodo de vidro combinado possuindo um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. O eletrodo de vidro é imerso em uma solução de pH desconhecido para que o tampão poroso na parte inferior direita fique abaixo da superfície do líquido. Os dois eletrodos de prata medem o potencial através da membrana de vidro.

eletrodo reto Ag|AgCl no centro do eletrodo na Fig. 15-9. Os dois eletrodos de referência servem para medir a diferença de potencial elétrico através da membrana de vidro. A ponte salina na linha do diagrama é um tampão poroso no lado inferior direito do eletrodo de combinação na Fig. 15-9.

A Fig. 15-11 mostra a estrutura irregular do retículo de silicato no vidro. Átomos de oxigênio carregados negativamente no vidro podem ligar-se a cátions de tamanho adequado. Cátions monovalentes, particularmente o Na^+, podem mover-se lentamente pelo retículo de silicato. Um esquema da seção transversal da membrana de vidro de um eletrodo de pH é mostrado na Fig. 15-12. As duas superfícies expostas se dilatam enquanto adsorvem água. A maioria dos cátions

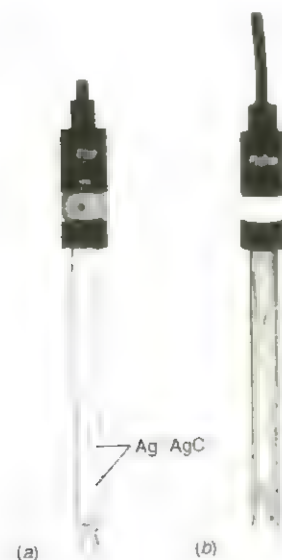


Fig. 15-10 (*a*) Eletrodo de corpo de vidro combinado com um bulbo de vidro sensível ao pH na parte inferior. O círculo próximo à parte inferior na superfície do eletrodo é a junção porosa da ponte salina para o compartimento do eletrodo de referência. Dois fios de prata revestidos com AgCl são visíveis dentro do eletrodo. (*b*) Eletrodo de corpo polimérico envolto por vidro para proteger o delicado bulbo para não quebrar. [Cortesia Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

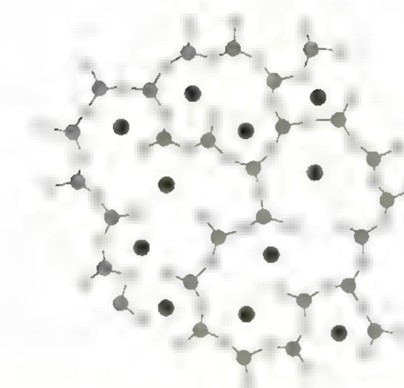


Fig. 15-11 Diagrama esquemático da estrutura de vidro, que consiste em um retículo irregular de SiO_4 tetraédrico conectado por seus átomos de oxigênio. ○ = O, ● = Si, ● = cátion. Cátions como Li^+, Na^+, K^+ e Ca^{2+} são coordenados pelos átomos de oxigênio. O retículo de silicato não é planar. Este diagrama é uma projeção de cada tetraedro em direção à superfície da página. [Adaptado de G. A. Perley, *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 394.]

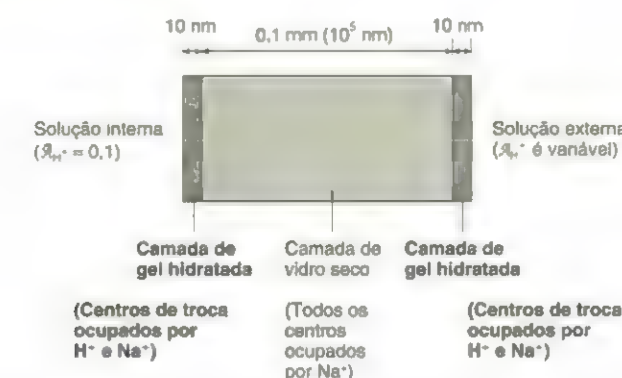


Fig. 15-12 Diagrama esquemático mostrando uma seção transversal da membrana de vidro de um eletrodo de pH.

metálicos nessas regiões de *gel hidratado* da membrana se difunde para fora do vidro e dentro da solução. Concomitantemente, o H^+ da solução pode se difundir para dentro da membrana. A reação na qual o H^+ substitui os cátions metálicos no vidro é um **equilíbrio de troca iônica** (Fig. 15-13). A razão por que um eletrodo de pH responde seletivamente para H^+ e não para outros íons é que o H^+ é o único íon que se liga significativamente à camada de gel hidratado.

Estudos de rastreamento com trítio (o isótopo radioativo do ^3H) mostra que o H^+ não atravessa a membrana de vidro do eletrodo de pH. Entretanto, Na^+ pode atravessar a membrana e permite que o equilíbrio termodinâmico da Eq. 15-2 seja estabelecido entre o H^+ em cada superfície. A membrana sensível ao H^+ pode ser concebida como as duas superfícies eletricamente conectadas pelo transporte de Na^+. A resistência da membrana de vidro é geralmente $10^8\ \Omega$; muito pouca corrente, portanto, realmente flui por ela.

A diferença de potencial entre a entrada e a saída dos eletrodos de prata-cloreto de prata na Fig. 15-9 depende da concentração de cloreto em cada compartimento do eletrodo e da diferença de potencial através da membrana de vidro.[8] Como a concentração de cloreto é fixa em cada compartimento do eletrodo e como a concentração de H^+ é fixa no interior da membrana de vidro, o único fator variável é o pH da solução em análise externamente à membrana de vidro. A Eq. 15-3 estabelece que *o potencial do pH ideal varia de 59,16 mV por cada unidade de pH mudada da solução em análise a 25°C.*

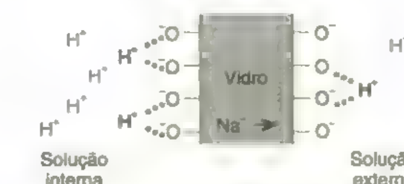


Fig. 15-13 Equilíbrio de troca iônica nas superfícies interna e externa da membrana de vidro: H^+ desloca os cátions metálicos ligados aos átomos de oxigênio carregados negativamente. O pH da solução interna é fixo. À medida que o pH da solução externa (a amostra) varia, a diferença de potencial elétrico através da membrana de vidro também varia.

A resposta de eletrodos de vidro reais pode ser descrita pela equação

Resposta do eletrodo de vidro:

$$E = \text{constante} + \beta(0{,}05916)\log\left(\frac{\mathcal{A}_{H^+}(\text{externo})}{\mathcal{A}_{H^+}(\text{interno})}\right) \quad (\text{a } 25°\text{C}) \qquad (15\text{-}4)$$

O valor de β, a *eficiência eletromotiva*, é próximo de 1,00 (geralmente > 0,98). O termo constante, chamado *potencial assimétrico*, aparece porque os dois lados de um objeto real não são idênticos, e existe sempre um pequeno potencial se $\mathcal{A}_{H^+}$ é a mesma em ambos os lados da membrana. Corrigimos para esse potencial assimétrico calibrando o eletrodo em soluções de pH conhecido.

Um eletrodo de pH **deve** ser calibrado antes de ser usado. Ele deve ser calibrado a cada 2 h de uso contínuo.



Calibrando um Eletrodo de Vidro

Um eletrodo de pH deve ser calibrado com duas (ou mais) soluções-tampão padrões selecionadas de forma que o pH da amostra desconhecida fique dentro da faixa dos padrões. Os padrões na Tabela 15-3 são exatos a ±0,01 unidade de pH.[9, 10]

Antes de usar um eletrodo de pH, certifique-se de que a entrada de ar próxima à parte superior do eletrodo na Fig. 15-9 não está fechada. (Esse orifício é fechado quando fica guardado para evitar a evaporação da solução de preenchimento do eletrodo de referência.) Lave o eletrodo com água destilada e delicadamente *elimine-a* secando com um pano. Não *esfregue*, porque isso pode produzir uma carga estática no vidro. Mergulhe o eletrodo em uma solução-tampão padrão cujo pH é próximo de 7 e deixe que o eletrodo se equilibre com agitação por pelo menos um minuto. Seguindo as instruções do fabricante, ajuste o medidor de leitura (normalmente com um botão marcado "Calibração") para indicar o pH do tampão padrão. (Se o medidor possuir um ajustamento do "ponto isopotencial", ele deve ser regulado para o pH desse primeiro tampão.) Então lave o eletrodo com água, seque-o e imerja-o em um segundo padrão cujo pH é mais distante de 7 do que o pH do primeiro padrão. Se a resposta do eletrodo for perfeitamente nernstiana, o potencial irá mudar de 0,05916 V por unidade de pH a 25°C. A mudança efetiva pode ser ligeiramente menor, assim essas duas medidas estabelecem o valor de β na Eq. 15-4. Ajuste o pH do segundo tampão no medidor com um botão que pode estar marcado "Inclinação" ou "Temperatura". Se o seu medidor não possuir um ponto de ajuste isopotencial, pode ser necessário repetir a calibração com os dois tampões para obter leituras corretas para cada um. Finalmente, mergulhe o eletrodo na solução desconhecida, agite o líquido, espere a estabilização da leitura e leia o pH no medidor.

Guarde o eletrodo de vidro em solução aquosa para evitar a desidratação do vidro. Se o eletrodo estiver seco, recondicione-o em água por várias horas. Se o eletrodo estiver para ser usado em pH acima de 9, embeba-o em um tampão de pH alto. (O eletrodo de pH com transistor de efeito de campo na Seção 15-7 é guardado seco. Antes de usar, lave-o delicadamente com uma escova suave e mergulhe-o em um tampão de pH 7 por 10 minutos.)

Se a resposta do eletrodo se tornar lenta ou se o eletrodo não puder ser calibrado adequadamente, tente mergulhá-lo em uma solução 6 M de HCl, seguido por uma lavagem com água. Como último recurso, mergulhe o eletrodo em uma solução aquosa a 20%pp de bifluoreto de amônio, NH_4HF_2, por 1 min em um bécher de plástico. Esse reagente dissolve uma pequena parte do vidro e expõe uma nova superfície. Lave o eletrodo com água e tente calibrá-lo novamente. Evite contato com o bifluoreto de amônio, o qual produz uma dolorosa queimadura de HF.

Erros na Medida do pH

Para fazer o uso inteligente de um eletrodo de vidro, é importante entender as suas limitações:

1. *Padrões.* Uma medida de pH não pode ser mais exata que nossos padrões, os quais são geralmente exatos para ±0,01 unidades de pH.
2. *Potencial de junção.* Existe um *potencial de junção* na tampa porosa próxima à parte inferior do eletrodo na Fig. 15-9. Se a

Tabela 15-3 Valores de pH de tampões do National Institute of Standards and Technology

Temperatura (°C)	Hidrogeno tartarato de potássio saturado (25°C) (1)	Diidrogeno citrato de potássio 0,05 m (2)	Hidrogeno ftalato de potássio 0,05 m (3)	0,08 m MOPSO 0,08 m NaMOPSO 0,08 m NaCl (4)	Diidrogeno fosfato de potássio 0,025 m hidrogeno fosfato dissódico 0,025 m (5)	0,08 m HEPES 0,08 m NaHEPES 0,08 m NaCl (6)	Diidrogeno fosfato de potássio 0,008695 m hidrogeno fosfato dissódico 0,03043 m (7)	Bórax 0,01 m (8)	Bicarbonato de sódio 0,025 m carbonato de sódio 0,025 m (9)
0	—	3,863	4,003	7,268	6,984	7,853	7,534	9,464	10,317
5	—	3,840	3,999	7,182	6,951	7,782	7,500	9,395	10,245
10	—	3,820	3,998	7,098	6,923	7,713	7,472	9,332	10,179
15	—	3,802	3,999	7,018	6,900	7,646	7,448	9,276	10,118
20	—	3,788	4,002	6,940	6,881	7,580	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,008	6,865	6,865	7,516	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,015	6,792	6,853	7,454	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,024	6,722	6,844	7,393	7,389	9,102	9,925
37	3,548	3,756	4,028	6,695	6,841	7,370	7,385	9,088	9,910
40	3,547	3,753	4,035	6,654	6,838	7,335	7,380	9,068	9,889
45	3,547	3,750	4,047	6,588	6,834	7,278	7,373	9,038	9,856
50	3,549	3,749	4,060	6,524	6,833	7,223	7,367	9,011	9,828
55	3,554	—	4,075	—	6,834	—	—	8,985	—
60	3,560	—	4,091	—	6,836	—	—	8,962	—
70	3,580	—	4,126	—	6,845	—	—	8,921	—
80	3,609	—	4,164	—	6,859	—	—	8,885	—
90	3,650	—	4,205	—	6,877	—	—	8,850	—
95	3,674	—	4,227	—	6,886	—	—	8,833	—

Nota: A designação m significa molalidade.

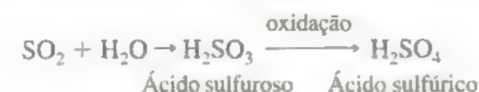
Em preparações de solução tampão, são essenciais o uso de reagentes altamente puros e o emprego de água recém-destilada ou deionizada de condutividade específica menor que 5 micromho/cm. Soluções com pH 6 ou mais altos devem ser estocadas em frascos plásticos, preferentemente com um trap de NaOH para prevenir a entrada de dióxido de carbono atmosférico. Eles são normalmente guardados por 2-3 semanas, ou um pouco mais, em refrigerador. Os reagentes do tampão nessa tabela são disponíveis como Reagentes de Referência Padrão do National Institute of Standards and Technology (Standard Reference Materials Program, Room 204, Building 202, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20899. Phone: 301-975-6776). Padrões de pH para D_2O e soluções orgânicas aquosas podem ser encontrados em P. R. Mussini, T. Mussini, and S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1007.

1. Hidrogeno tartarato de potássio saturado (25°C), $KHC_4H_4O_6$. Um excesso do sal é agitado com água e pode ser estocado dessa maneira. Antes do uso, ele deve ser filtrado ou decantado a uma temperatura entre 22°C e 28°C.
2. Diidrogeno citrato de potássio 0,05 m, $KH_2C_6H_5O_7$. Dissolva 11,41 g do sal em 1 L de solução a 25°C.
3. Hidrogeno ftalato de potássio 0,05 m. Embora normalmente isso não seja essencial, os cristais podem ser secados a 110°C por 1 h, então esfriados em um dessecador. A 25°C, 10,12 g de $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$ são dissolvidos em água, e a solução é completada até 1 L.
4. MOPSO (ácido (3-*N*-morfolino)-2-hidroxipropanossulfônico, Tabela 10-2) 0,08 m, do sal de sódio de MOPSO 0,08 m, NaCl 0,08 m. Tampões 4 e 6 são recomendados para dois pontos de padronização de eletrodos para medida de pH de fluidos biológicos. O MOPSO é cristalizado duas vezes em etanol 70%pp e secado no vácuo a 50°C por 24 h. O NaCl é secado a 110°C por 4 h. O Na^+MOPSO^- pode ser preparado por neutralização do MOPSO com NaOH padrão. O sal de sódio é também disponível como um Reagente de Referência Padrão. Dissolva 18,021 g de MOPSO, 19,780 g de Na^+MOPSO^- e 4,675 g de NaCl em 1,000 kg de H_2O.
5. Hidrogeno fosfato dissódico 0,025 m, diidrogeno fosfato de potássio 0,025 m. Os sais anidros são melhores; cada um pode ser secado por 2 h a 120°C e esfriado em um dessecador, porque eles são muito pouco higroscópicos. Altas temperaturas de secagem devem ser evitadas para prevenir a formação de fosfatos condensados. Dissolva 3,53 g de Na_2HPO_4 e 3,39 g de KH_2PO_4 em água para dar 1 L de solução a 25°C.
6. HEPES (ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N'*-2-etanossulfônico, Tabela 10-2) 0,08 m, HEPES sal de sódio 0,08 m e NaCl 0,08 m. Tampões 4 e 6 são recomendados para padronização de 2 pontos de eletrodos para medição de pH de líquidos biológicos. O HEPES é cristalizado duas vezes em etanol 80%pp e secado no vácuo a 50°C por 24 h. O NaCl é secado a 110°C por 4 h. Na^+HEPES^- pode ser preparado pela neutralização do HEPES com NaOH padrão. O sal de sódio também está disponível como Reagente Padrão de Referência. Dissolva 19,065 g de HEPES, 20,823 g de Na^+HEPES^- e 4,675 g de NaCl em 1,000 kg de H_2O.
7. Diidrogeno fosfato de potássio 0,008695 m, hidrogeno fosfato dissódico 0,03043 m. Prepare conforme o Tampão 5; dissolva 1,179 g de KH_2PO_4 e 4,30 g de Na_2HPO_4 em água para obter 1 L de solução a 25°C.
8. Tetraborato de sódio decaidratado 0,01 m. Dissolva 3,80 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ em água para obter 1 L de solução. Essa solução de bórax é particularmente susceptível à mudança de pH pela absorção de dióxido de carbono, e deve ser protegida adequadamente.
9. Bicarbonato de sódio 0,025 m, carbonato de sódio 0,025 m. Na_2CO_3 com grau padrão primário é secado a 250°C por 90 min e estocado sobre $CaCl_2$ e Drierite. $NaHCO_3$ grau padrão primário é secado sobre peneira molecular e Drierite por 2 dias à temperatura ambiente. Não aqueça o $NaHCO_3$, ou ele se decomporá para Na_2CO_3. Dissolva 2,092 g de $NaHCO_3$ e 2,640 g de Na_2CO_3 em 1 L de solução a 25°C.

FONTES: R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards*, **1962**, *66A*, 179; B. R. Staples and R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards*, **1969**, *73A*, 37. Dados sobre HEPES e MOPSO são de Y. C. Wu, P. A. Berezansky, D. Feng and W. F. Koch, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1084 e D. Feng, W. F. Koch, and Y. C. Wu, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1400. As instruções para preparar algumas dessas soluções são de G. Mattock em C. N. Reilley, Ed., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (New York: Wiley, 1963), Vol. 2, p. 45. Veja também R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1973), Cap. 4.

Boxe 15-1 Erros Sistemáticos na Medida do pH da Água de Chuva: O Efeito do Potencial de Junção

Os produtos de combustão liberados por automóveis e por fábricas incluem óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre, os quais reagem com a água na atmosfera para produzirem ácidos.

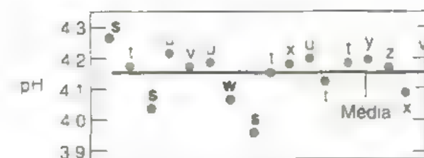


$$SO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Ácido sulfuroso}}{H_2SO_3} \xrightarrow{\text{oxidação}} \underset{\text{Ácido sulfúrico}}{H_2SO_4}$$

O mapa a seguir mostra que a *chuva ácida* na América do Norte é mais grave na metade leste. Essa poluição representa uma séria ameaça para os lagos e florestas em todo o mundo. O monitoramento do pH da água da chuva é um componente crítico de programas para medir e reduzir a produção de chuva ácida.

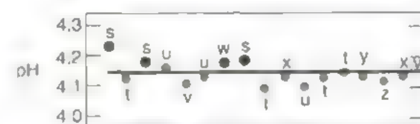
Para identificar e corrigir os erros sistemáticos na medida do pH da água da chuva, um estudo cuidadoso foi conduzido com 17 laboratórios.[11] Foram fornecidas para cada laboratório oito amostras, juntamente com instruções explícitas de como conduzir as medidas. Cada laboratório usou dois tampões para padronizar os medidores de pH. Dezesseis laboratórios mediram com sucesso o pH da Amostra A (dentro de ±0,02 unidades de pH), o qual foi 4,008 a 25°C. Em um laboratório cuja medida foi 0,04 unidades de pH mais baixa constatou-se a existência de um tampão de padronização comercial defeituoso.

A figura que se segue mostra resultados típicos para o pH da água da chuva. A média das 17 medidas é dada pela linha horizontal em pH 4,14, e as letras *s*, *t*, *u*, *v*, *w*, *x*, *y* e *z* identificam o tipo de eletrodo de pH usado para as medidas. Laboratórios usando eletrodos do tipo *s* e *w* possuem um erro sistemático relativamente grande. O eletrodo tipo *s* foi um eletrodo de combinação (Fig. 15-9) contendo a junção líquida do eletrodo de referência com uma área excepcionalmente grande. O eletrodo tipo *w* possui um eletrodo de referência cheio com um gel.

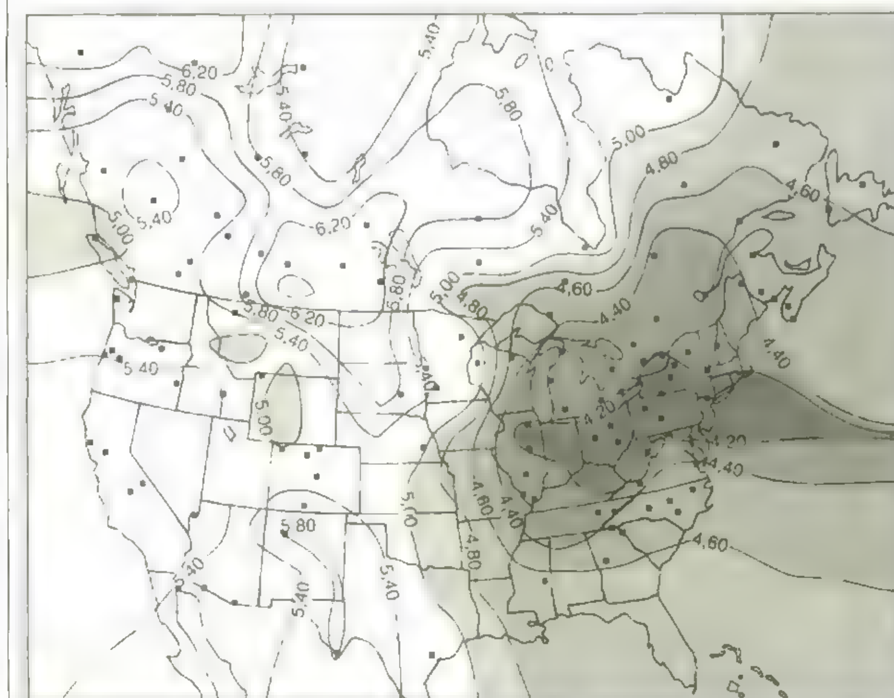


pH da água da chuva de amostras idênticas medidas em 17 laboratórios diferentes usando tampões-padrão para calibração. As letras designam os diferentes tipos de eletrodos usados para a medição do pH.

Supôs-se que a variabilidade no potencial de junção líquida (Seção 15-3) conduz a uma variabilidade entre as medidas de pH. Os tampões usados para a padronização possuem forças iônicas geralmente em torno de 0,05 M, enquanto as amostras de água de chuva possuem forças iônicas duas ou mais ordens de magnitude menores. Para testar a hipótese de que o potencial de junção foi a causa dos erros sistemáticos, usou-se uma solução pura de HCl com uma concentração próxima a 2×10^{-4} M como um padrão de pH no lugar de tampões com força iônica alta. Os dados mostrados na figura a seguir foram obtidos com bons resultados de todos os laboratórios, exceto o primeiro laboratório. O desvio-padrão de todas as 17 medidas foi reduzido de 0,077 unidades de pH (com o tampão padrão) para 0,029 unidades de pH (com o HCl padrão). Conclui-se que o potencial de junção é a causa da maioria das variabilidades entre laboratórios e que uma força iônica padrão baixa é apropriada para medidas de pH de água de chuva.[12]



pH da água da chuva medido após o uso de HCl com força iônica baixa para calibração.



Distribuição anual da média do pH da precipitação pesada sobre a América do Norte. [De R. Semonin, *Study of Atmospheric Pollution Scavenging* (Washington, DC: U.S. Department of Energy, 1981), pp. 56-119.]

composição iônica do constituinte da solução é diferente da composição do tampão padrão, o potencial de junção mudará *mesmo que o pH das duas soluções seja igual*. Esse efeito dá uma incerteza de pelo menos 0,01 unidade de pH. O Boxe 15-1 descreve medidas nas quais os erros de potencial de junção são significativos.

3. *Potencial de junção flutuante*. A maioria dos eletrodos de combinação possui um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata contendo solução saturada de KCl. Mais que 350 mg de prata por litro se dissolvem na solução de KCl (principalmente como $AgCl_4^{3-}$ e $AgCl_3^{2-}$). No tampão poroso (a ponte salina) próximo à parte inferior do eletrodo na Fig. 15-9, o KCl está diluído e precipita AgCl no tampão. Se a solução do constituinte em análise contém um agente redutor, pode precipitar Ag(*s*) no tampão. Ambos os efeitos mudam o potencial de junção, causando uma pequena flutuação da leitura do pH sobre um grande período de tempo (círculos cheios mais claros na Fig. 15-14). Você pode compensar para esse erro recalibrando o eletrodo a cada 2 h.
4. *Erro do sódio*. Quando a concentração de H^+ é muito baixa e a concentração de Na^+ é alta, o eletrodo responde tanto ao Na^+ quanto ao H^+. O eletrodo comporta-se como se Na^+ fosse H^+, e o pH aparente é menor que o pH verdadeiro. Isso é chamado de **erro do sódio**, ou *erro alcalino* (Fig. 15-15).
5. *Erro ácido*. Em ácido forte, o pH medido é maior que o pH verdadeiro, talvez pelo fato de a superfície do vidro ser saturada com H^+ e não poder ser protonada em nenhum outro local (Fig. 15-15).
6. *Tempo de equilíbrio*. Leva tempo para que um eletrodo equilibre com uma solução. Uma solução bem-tamponada requer ~30 s com agitação adequada. Uma solução mal tamponada (como por exemplo próximo ao ponto de equivalência de uma titulação) precisa de muitos minutos.
7. *Hidratação do vidro*. Um eletrodo seco requer várias horas de imersão antes de responder corretamente ao H^+.
8. *Temperatura*. Um medidor de pH deve ser calibrado na mesma temperatura em que a medida será feita. Você não pode calibrar seu equipamento a uma temperatura e depois fazer uma medida exata em uma segunda temperatura.

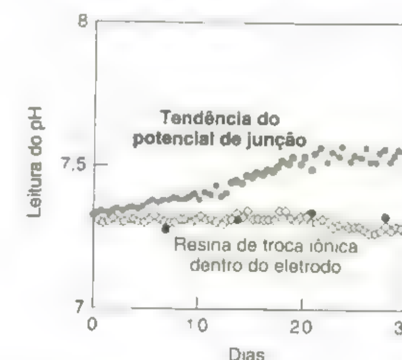


Fig. 15-14 Os círculos cheios mostram a tendência na flutuação do pH de uma baixa condutividade do fornecimento de água industrial medida continuamente por um eletrodo simples. Medidas individuais com um eletrodo recém-calibrado (círculos negros) demonstram que o pH não flutua. A flutuação é atribuída a um pequeno entupimento dos poros do tampão do eletrodo com AgCl(*s*). Quando uma resina trocadora de cátions é colocada dentro do eletrodo de referência próximo ao tampão poroso, o Ag(I) é ligado pela resina e não precipita. Esse eletrodo fornece a leitura livre de flutuação mostrada pelos losangos vazados. [De S. Ito, H. Hachiya, K. Baba, Y. Asano, and H. Wada, *Talanta* **1995**, *42*, 1685.]

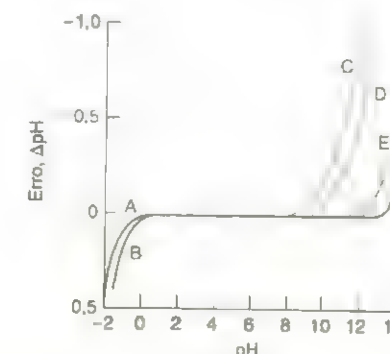


Fig. 15-15 Erros ácidos e alcalinos de alguns eletrodos de vidro. A: Corning 015, H_2SO_4; B: Corning 015, HCl; C: Corning 015, Na^+ 1 M; D: Beckman-GP, Na^+ 1 M; E: L & N Black Dot, Na^+ 1 M; F: Beckman Tipo E, Na^+ 1 M. G: eletrodo Ross.[3] [De R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1973). Os dados do eletrodo Ross são de Orion *Ross pH Electrode Instruction Manual*.]

Os erros 1 e 2 limitam a exatidão da medida do pH com o eletrodo de vidro para ±0,02 unidades de pH, no máximo. Medidas de *diferenças* de pH entre soluções podem ser exatas em torno de ±0,002 unidades de pH, mas o conhecimento do verdadeiro pH continuará sendo de qualquer forma uma ordem de magnitude mais incerta. Uma incerteza de ±0,02 unidades de pH corresponde a uma incerteza de ±5% na $\mathcal{A}_{H^+}$.

Desafio Use a Eq. 15-4 para mostrar que o potencial do eletrodo de vidro varia de 1,3 mV quando $\mathcal{A}_{H^+}$ varia de 5,0%. Mostre que 1,3 mV = 0,02 unidade de pH.

Moral: Uma pequena incerteza no potencial (1,3 mV) ou no pH (0,02 unidades) corresponde a uma grande incerteza (5%) na concentração do constituinte em análise. Incertezas semelhantes surgem em outras medidas potenciométricas.

15-5 Eletrodos Íon-Seletivos[14]

Um paciente em estado de saúde crítico é transportado para a sala de emergência, e a médica precisa rapidamente de informações químicas do sangue para ajudá-la a chegar ao diagnóstico e a iniciar o tratamento. Os componentes analíticos na Tabela 15-4 são partes do perfil químico do sangue em casos críticos. Todo componente em análise na tabela pode ser medido por meios eletroquímicos. Eletrodos íon-seletivos são o método escolhido para Na^+, K^+, Cl^-, pH e P_{CO_2}.[15] O teste "Chem 7" constitui mais de 70% dos testes realizados no laboratório de hospital. Ele mede Na^+, K^+, Cl^-, CO_2 total, glicose, uréia e creatinina, quatro dos quais são analisados com eletrodos íon-seletivos.

Tabela 15-4 Perfil de cuidados críticos

Função	Constituinte a ser analisado
Condução	K^+, Ca^{2+}
Contração	Ca^{2+}, Mg^{2+}
Nível de energia	glicose, P_{O_2}, lactato, hematócrito
Ventilação	P_{O_2}, P_{CO_2}
Perfusão	lactato, SO_2%, hematócrito
Ácido-base	pH, P_{CO_2}, HCO_3^-
Osmolalidade	Na^+, glicose
Balanço de eletrólito	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}
Função renal	uréia do sangue, nitrogênio, creatinina

FONTE: C. C. Young, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 177.

A maioria dos eletrodos íon-seletivos incide em uma das seguintes classes:

1. *membranas de vidro* para H^+ e certos cátions monovalentes
2. *eletrodos de estado sólido* baseados em cristais de sais inorgânicos
3. *eletrodos de base líquida* usando uma membrana de polímero hidrófobo saturado com um líquido hidrófobo trocador de íons
4. *eletrodos combinados* com um eletrodo espécie-seletivo fechado por uma membrana que é capaz de separar uma espécie de outras ou de gerar a espécie em uma reação química.

Discutiremos os últimos três tipos de eletrodos assim que introduzirmos a linguagem para caracterizar a seletividade de um eletrodo.

Coeficiente de Seletividade

Nenhum eletrodo responde exclusivamente a um tipo de íon, mas o eletrodo de pH de vidro está entre os mais seletivos. O íon sódio é a principal espécie interferente, e seu efeito na leitura do pH é apenas significativo quando $[H^+] \lesssim 10^{-12}$ M e $[Na^+] \gtrsim 10^{-2}$ M (Fig. 15-15).

Um eletrodo usado para a medição de um íon A também pode responder para o íon X. O **coeficiente de seletividade** fornece a resposta relativa do eletrodo para diferentes espécies com a mesma carga:

Coeficiente de seletividade:
$$k_{A,X} = \frac{\text{resposta para X}}{\text{resposta para A}} \qquad (15\text{-}5)$$

Quanto menor o coeficiente de seletividade, menor a interferência por X. Um eletrodo íon-seletivo para o potássio que utiliza o quelante valinomicina como um líquido trocador de íons possui coeficientes de seletividade de $k_{K^+,Na^+} = 1 \times 10^{-5}$, $k_{K^+,Cs^+} = 0{,}44$ e $k_{K^+,Rb^+} = 2{,}8$. Esses coeficientes nos dizem que o Na^+ quase não interfere com a medição do K^+, mas o Cs^+ e o Rb^+ interferem fortemente. De fato, o eletrodo responde mais para o Rb^+ que para o K^+.

Para íons interferentes com a mesma carga que o íon primário, a resposta dos eletrodos íon-seletivos é descrita pela equação[16]

Resposta do eletrodo íon-seletivo:
$$E = \text{constante} \pm \beta\frac{0{,}05916}{n}\log\left[\mathcal{A}_A + \sum_X (k_{A,X}\mathcal{A}_X)\right] \qquad (15\text{-}6)$$

onde $\mathcal{A}_A$ é a atividade do íon primário (A), $\mathcal{A}_X$ é a atividade de qualquer espécie interferente (X) e $k_{A,X}$ é o coeficiente de seletividade. A magnitude da carga de A é *n*. Se o eletrodo íon-seletivo é conectado ao terminal positivo do potenciômetro, o sinal antes do termo log é positivo se A for um cátion e negativo se A for um ânion. O valor de β é próximo a 1 para a maioria dos eletrodos.

EXEMPLO Usando o Coeficiente de Seletividade

Um eletrodo íon-seletivo para fluoreto possui um coeficiente de seletividade $k_{F^-,OH^-} = 0{,}1$. Qual deverá ser a variação no potencial do eletrodo quando uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de F^- em pH 5,5 é aumentado para pH 10.5?

SOLUÇÃO Usando a Eq. 15-6 com β = 1, o potencial desprezando OH^- em pH 5,5 é

$$E = \text{constante} - 0{,}05916 \log[1{,}0 \times 10^{-4}] = \text{constante} + 236{,}6 \text{ mV}$$

Em pH 10,50, $[OH^-] = 3{,}2 \times 10^{-4}$ M, de modo que o potencial de eletrodo é

$$E = \text{constante} - 0{,}05916 \log[1{,}0 \times 10^{-4} + (0{,}1)(3{,}2 \times 10^{-4})]$$
$$= \text{constante} + 229{,}5 \text{ mV}$$

A mudança é 229,5 − (236,6) = −7,1 mV, que é bem significativa. Se não soubesse da variação do pH, você pensaria que a concentração de F^- teve um aumento de 32%.

Lembrete: Como Funcionam os Eletrodos Íon-Seletivos

Os eletrodos íon-seletivos funcionam no princípio mostrado na Fig. 15-8: o íon em análise migra através de uma membrana seletivamente permeável de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. A migração do íon cria um desenvolvimento de carga (i.e., uma diferença de potencial elétrico através da membrana) que se opõe a migrações posteriores de íons. A magnitude da diferença de potencial elétrico nos diz as concentrações relativas do constituinte em análise nos dois lados da membrana.

Eletrodos de Estado Sólido

Um **eletrodo íon-seletivo de estado sólido** baseado em um cristal inorgânico é mostrado na Fig. 15-16. Um eletrodo comum desse tipo é o eletrodo de fluoreto, empregando um cristal de LaF_3 dopado com Eu^{2+}. *Dopar* significa adicionar uma pequena quantidade de Eu^{2+} no lugar do La^{3+}. A solução de enchimento contém NaF a 0,1 M e NaCl a 0,1 M. O eletrodo para F^- é usado para monitorar continuamente e controlar a fluoretação do fornecimento de água das cidades.

Para estabelecer o equilíbrio eletroquímico na Fig. 15-8, o F^- migra através do cristal de LaF_3, como mostrado na Fig. 15-17. Dopando o LaF_3 com EuF_2, são criados ânions livres dentro do cristal. Um íon fluoreto adjacente pode pular para o vazio, deixando assim um novo vazio atrás. Dessa maneira, o F^- se difunde de um lado para o outro, estabelecendo a diferença de potencial necessária através do cristal para permitir que o eletrodo funcione.

Por analogia com o eletrodo de pH, podemos descrever a resposta do eletrodo de F^- na forma

Resposta do eletrodo de F^-:
$$E = \text{constante} - \beta(0{,}05916)\log \mathcal{A}_{F^-}\ (\textit{externo}) \qquad (15\text{-}7)$$

onde β é próximo de 1,00. A Eq. 15-7 tem um sinal oposto ao da Eq. 15-4 na frente do termo log porque uma equação se aplica para ânions e uma para cátions. O eletrodo de F^- fornece uma resposta quase nernstiana em uma faixa de concentração de F^- em torno de 10^{-6} M a 1 M (Fig. 15-18). O eletrodo responde mais ao F^- do que a outros íons por um fator maior que 1000. A única espécie interferente é o OH^-, para a qual o coeficiente de seletividade é $k_{F^-,OH^-} = 0{,}1$. Em pH baixo, F^- é convertido a HF (pK_a = 3.17), para o qual o eletrodo é insensível.

Um procedimento rotineiro para medir F^- é diluir a amostra desconhecida em um tampão com alta força iônica contendo ácido acético, citrato de sódio, NaCl e NaOH para ajustar o pH para 5,5. O tampão mantém o padrão e a amostra desconhecida em uma força iônica constante, então o coeficiente de atividade do fluoreto é constante em todas as soluções (e pode portanto ser ignorado).

$$E = \text{constante} - \beta(0{,}05916)\log[F^-]\gamma_{F^-} =$$
$$\underbrace{\text{constante} - \beta(0{,}05916)\log\gamma_{F^-}}_{\substack{\textbf{Essa expressão é constante porque}\\ \gamma_{F^-}\ \textbf{é constante em força iônica constante}}} - \beta(0{,}05916)\log[F^-]$$

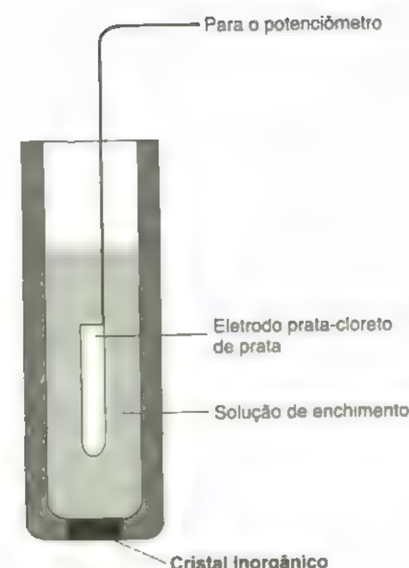


Fig. 15-16 Diagrama esquemático de um eletrodo íon-seletivo empregando um cristal de sal inorgânico como membrana de íon-seletivo.

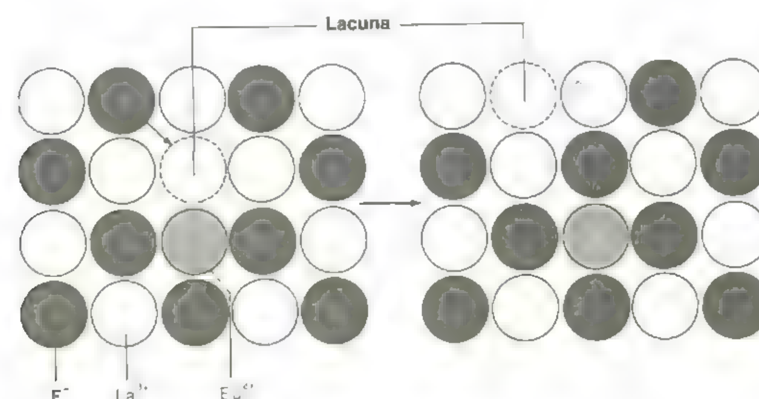


Fig. 15-17 Migração de F^- através de LaF_3 dopado com EuF_2. Como o Eu^{2+} possui menos carga que o La^{3+}, uma lacuna de ânion ocorre para todo Eu^{2+}. Um F^- vizinho pode pular dentro da lacuna, movendo-a para outro lugar. A repetição desse processo move o F^- através do entrelaçamento.

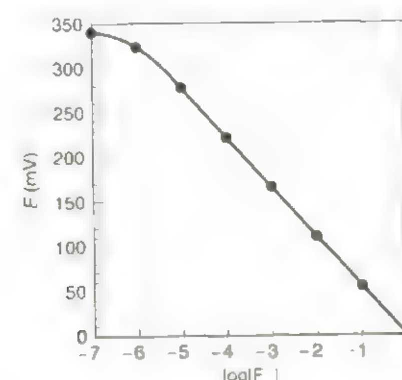


Fig. 15-18 Curva de calibração para o eletrodo íon-seletivo de fluoreto. [Dados de M. S. Frant and J. W. Ross, Jr., *Science* **1966**, *154*, 1553.]

Em pH 5,5, não há interferência pela OH^- e há pequena conversão de F^- em HF. O citrato complexa o Fe^{3+} e o Al^{3+}, que, caso contrário, poderiam se ligar ao F^- e interferir com a análise.

EXEMPLO Resposta de um Eletrodo Íon-Seletivo

Quando um eletrodo de fluoreto é imerso em soluções-padrão (mantida a força iônica de 0,1 M constante com $NaNO_3$), os seguintes potenciais (contra E.C.S.) são observados:

$[F^-]$(M)	E(mV)
$1,00 \times 10^{-5}$	100,0
$1,00 \times 10^{-4}$	41,5
$1,00 \times 10^{-3}$	−17,0

Como a força iônica é constante, a resposta deverá depender do logaritmo da *concentração* de F^-. Que potencial é esperado se $[F^-] = 3,00 \times 10^{-5}$ M? Que concentração deverá ter um potencial de 0,0 mV?

SOLUÇÃO Procuramos ajustar os dados de calibração com a Eq. 15-7:

$$\underbrace{E}_{y} = m \underbrace{\log[F^-]}_{x} + b$$

Fazendo um gráfico de E contra $\log[F^-]$ obtém-se uma linha reta com uma inclinação de −58,5 mV e uma interseção em y de −192,5 mV. Colocando $[F^-] = 3,00 \times 10^{-5}$ M obtém-se

$$E = (-58,5)\log[3,00 \times 10^{-5}] - 192,5 = 72,1 \text{ mV}$$

Se E = 0,0 mV, podemos resolver para a concentração de $[F^-]$:

$$0,0 = (-58,5)\log[F^-] - 192,5 \quad \Rightarrow \quad [F^-] = 5,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Outro eletrodo de cristal inorgânico comum usa o Ag_2S para a membrana. Esse eletrodo responde para Ag^+ e para S^{2-}. Dopando o eletrodo com CuS, CdS ou PbS, é possível preparar eletrodos sensíveis a Cu^{2+}, Cd^{2+} ou Pb^{2+}, respectivamente (Tabela 15-5).[17]

Tabela 15-5 Propriedades dos eletrodos íon-seletivos de estado sólido

Íon	Faixa de concentração (M)	Material da membrana	Faixa de pH	Espécies interferentes
F^-	10^{-6}–1	LaF_3	5–8	OH^- (0,1 M)
Cl^-	10^{-4}–1	AgCl	2–11	CN^-, S^{2-}, I^-, $S_2O_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5}–1	AgBr	2–12	CN^-, S^{2-}, I^-
I^-	10^{-6}–1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5}–1	AgSCN	2–12	S^{2-}, I^-, CN^-, Br^-, $S_2O_3^{2-}$
CN^-	10^{-6}–10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-}, I^-
S^{2-}	10^{-5}–1	Ag_2S	13–14	

A Fig. 15-19 ilustra o mecanismo pelo qual um cristal responde seletivamente a certos íons. O cristal hexagonal de CdS pode ser clivado para expor os planos de átomos de cádmio ou de átomos de enxofre. O plano de cádmio na Fig. 15-19a adsorve seletivamente íons HS^-, enquanto um plano de enxofre exposto não interage fortemente com o HS^-. A Fig. 15-19b mostra uma resposta próxima à ideal da face exposta do cádmio para o HS^-, mas há uma resposta fraca quando a face do enxofre é exposta. A conduta oposta é observada na resposta para os íons cádmio.

Eletrodos Íon-Seletivos de Base Líquida

Um **eletrodo íon-seletivo de base líquida** utiliza um carreador móvel para transportar o íon selecionado através de uma membrana impregnada com uma solução líquida do carreador. O princípio de operação de um eletrodo íon-seletivo para o Ca^{2+} está mostrado na Fig. 15-8. O eletrodo íon-seletivo para o cálcio na Fig. 15-20 é semelhante ao eletrodo de fase sólida na Fig. 15-16, com a exceção de que o cristal sólido é substituído por uma membrana saturada com um líquido hidrófobo trocador de íon (um quelante de cálcio). Uma solução do trocador é alojada em um reservatório

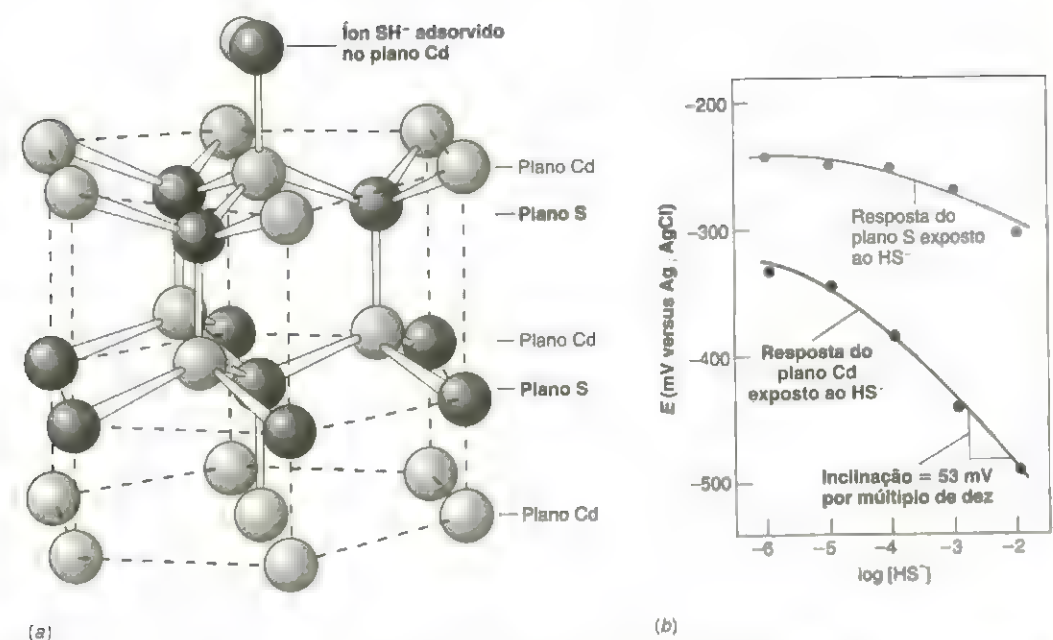


Fig. 15-19 (*a*) Estrutura cristalina do CdS hexagonal mostrando planos alternados de Cd e de S ao longo do eixo vertical (eixo *c* do cristal). Um íon de sulfeto de hidrogênio é mostrado adsorvido ao plano superior de Cd. (*b*) Resposta potenciométrica das faces do cristal expostas ao HS^-. Como HS^- é seletivamente adsorvido na face do Cd, há uma resposta potenciométrica próxima à nernstiana quando a face de Cd é exposta, mas apenas uma resposta fraca quando a face de S é exposta. A resposta parcial da face de S para o HS^- na curva superior é atribuída ao fato de que cerca de 10% dos átomos expostos são de fato Cd em vez de S. [De K. Uosaki, Y. Shigematsu, H. Kita, Y. Umezawa, and R. Souda, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1980.]

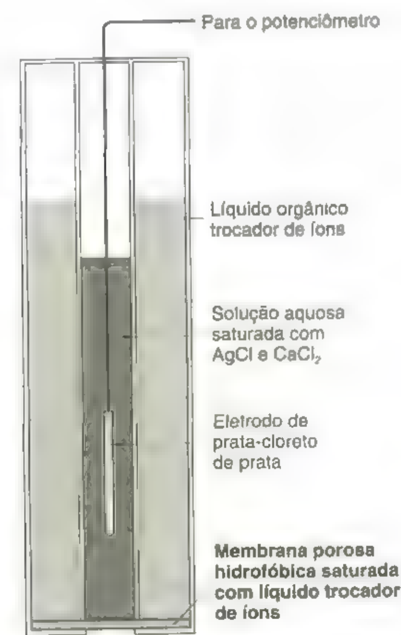


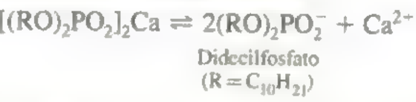
Fig. 15-20 Estrutura de um eletrodo íon-seletivo de cálcio baseado em um trocador de íon líquido.

que envolve o eletrodo interno de prata-cloreto de prata. O íon cálcio é transportado seletivamente pela membrana para estabelecer um potencial relacionado à diferença na atividade do Ca^{2+} entre a amostra e a solução interna:

Resposta do eletrodo de Ca^{2+}:
$$E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}05916}{2}\right)\log \mathcal{A}_{Ca^{2+}}(\textit{externo}) \qquad (15\text{-}8)$$

onde β é próximo a 1,00. Note que as Eqs. 15-8 e 15-7 possuem sinais diferentes antes do termo log, porque um envolve um ânion e o outro um cátion. Note também que a carga do íon cálcio requer um fator de 2 no denominador antes do logaritmo.

O trocador de íon no eletrodo de cálcio é o didecilfosfato de cálcio dissolvido em dioctilfenilfosfonato. O ânion didecilfosfato liga-se ao Ca^{2+} e o transporta através da membrana:



$$[(RO)_2PO_2]_2Ca \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Didecilfosfato} \\ (R = C_{10}H_{21})}}{2(RO)_2PO_2^-} + Ca^{2+}$$

As interferências mais sérias com o eletrodo de Ca^{2+} resultam do Zn^{2+}, do Fe^{2+}, do Pb^{2+} e do Cu^{2+}, mas altas concentrações de Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} e Na^+ também interferem. Para um eletrodo de Ca^{2+} particular, $k_{Ca^{2+},Fe^{2+}} = 0{,}8$ e $k_{Ca^{2+},Mg^{2+}} = 0{,}01$. A interferência do H^+ é grande em pH abaixo de 4. A Tabela 15-6 descreve outros eletrodos íon-seletivos de base líquida.

Tabela 15-6 Propriedades dos eletrodos íon-seletivos de base líquida

Íon	Faixa de concentração (M)	Carreador	Solvente do carreador	Faixa de pH	Espécies interferentes
Ca^{2+}	10^{-5}–1	Didecilfosfato de cálcio	Dioctilfenilfosfonato	6–10	Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}
K^+	10^{-6}–1	Valinomicina	Dioctilsebacato	4–9	Rb^+, Cs^+, NH_4^+
NO_3^-	10^{-5}–1	Nitrato de tridodecilexadecilamônio	Octil-2-nitrofenil etér	3–8	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-, HS^-, CN^-
ClO_4^-	10^{-5}–1	Perclorato de tris(1,10-fenantrolina substituída) ferro(II)	*p*-nitrocimeno	4–10	I^-, NO_3^-, Br^-
BF_4^-	10^{-5}–1	Tetrafluoroborato de tris(1,10-fenantrolina substituída) níquel(II)	*p*-nitrocimeno	2–12	NO_3^-

O eletrodo sensível a heparina do início deste capítulo é semelhante ao eletrodo de Ca^{2+}, mas o trocador de íon na membrana é o cloreto de tridodecilmetilamônio, $(C_{12}H_{25})_3NCH_3^+Cl^-$. O cloreto na membrana troca com a heparina carregada negativamente.

Eletrodos Compostos

Os **eletrodos compostos** possuem um eletrodo convencional envolvido por uma membrana que isola (ou produz) o constituinte em análise ao qual o eletrodo responde. Um eletrodo sensível a CO_2 gasoso é mostrado na Fig. 15-21. Ele consiste em um eletrodo normal de vidro para pH envolvido por uma solução eletrolítica dentro de uma membrana semipermeável feita de borracha, Teflon ou polietileno. Um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata é imerso na solução eletrolítica. Quando o CO_2 se difunde através da membrana semipermeável, ele abaixa o pH no compartimento do eletrólito. A resposta do eletrodo de vidro à mudança do pH é uma medida da concentração de CO_2 do lado de fora do eletrodo. Outros gases ácidos ou básicos, incluindo NH_3, SO_2, H_2S, NO_x (óxidos de nitrogênio) e HN_3 (ácido hidrazóico) podem ser detectados da mesma maneira. Esses eletrodos podem ser usados para medir gases em solução ou *na fase gasosa*.

Foram desenvolvidos numerosos eletrodos compostos engenhosos usando *enzimas*.[18] Essas invenções possuem um eletrodo convencional revestido com uma enzima que catalisa uma reação do constituinte. O produto da reação é detectado pelo eletrodo.

15-6 Usando Eletrodos Íon-Seletivos

Eletrodos íon-seletivos respondem de uma maneira linear ao logaritmo da atividade do constituinte sobre uma faixa de atividade com ordem de magnitude de quatro a seis. Os eletrodos não consomem as amostras desconhecidas, e introduzem contaminações desprezíveis. O tempo de resposta é de segundos ou minutos; os eletrodos podem então ser usados para monitorar fluxos contínuos em aplicações industriais. Cor e turbidez não atrapalham os eletrodos. Microeletrodos podem ser usados em locais inacessíveis, como por exemplo o interior de células vivas.

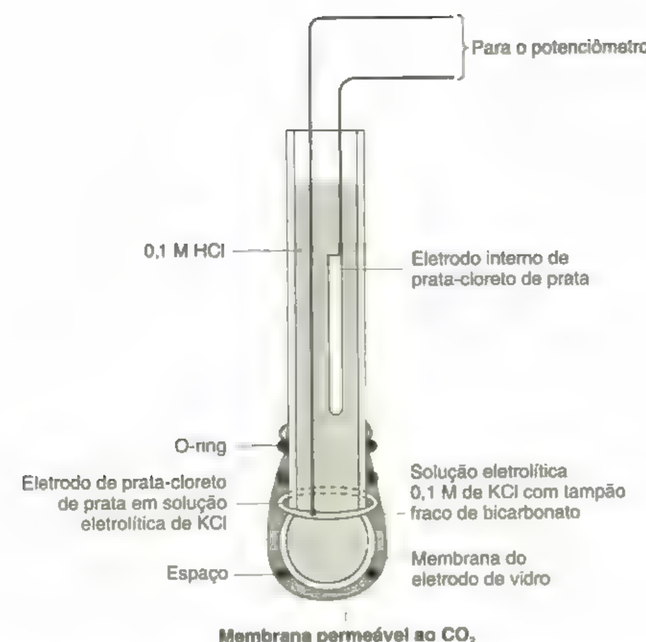


Fig. 15-21 Diagrama esquemático de um eletrodo sensível a gás para CO_2.

Para obter resultados confiáveis é necessário cuidado. A precisão raramente é melhor do que 1%, e normalmente é pior.* Os eletrodos podem ser obstruídos por proteínas ou por outros solutos orgânicos, induzindo uma resposta lenta. Certos íons interferem ou envenenam eletrodos particulares. Alguns eletrodos são frágeis e não podem ser guardados por muito tempo.

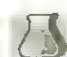
Os eletrodos respondem à *atividade* de íons de constituintes em análise *não-complexados*. Portanto, ligantes devem estar ausentes ou mascarados. Como normalmente desejamos conhecer concentrações, e não atividades, é comum o uso de sal inerte para levar todos os padrões e amostras a uma força iônica alta e constante. Se os coeficientes de atividade permanecem constantes, o potencial do eletrodo fornece concentrações diretamente.

As vantagens dos eletrodos íon-seletivos são:

1. grande faixa de resposta linear para log $\mathcal{A}$
2. não é destrutivo
3. não é contaminante
4. tempo de resposta curto
5. não é afetado por cor ou pela turbidez

Adição Padrão com Eletrodos Íon-Seletivos

Quando se usam eletrodos íon-seletivos, é importante que a composição das soluções-padrão seja bem próxima da composição da amostra desconhecida. O meio no qual o constituinte existe é chamado de **matriz**. Em casos em que a matriz é complexa ou desconhecida, o **método da adição padrão** pode ser usado. Nessa técnica, o eletrodo é imerso na amostra e o potencial é registrado. Adiciona-se então um pequeno volume de solução-padrão para que a força iônica da amostra não seja perturbada. A variação no potencial revela como o eletrodo responde ao constituinte em análise e quanto do constituinte em análise está na solução original.



A adição padrão é melhor se a adição aumenta a concentração original do constituinte em 1,5 a 3 vezes. Os resultados são mais exatos se é feita a média dos efeitos de várias adições.

EXEMPLO Adição Padrão com um Eletrodo Íon-Seletivo

Um eletrodo íon-seletivo para perclorato imerso em 50,0 mL de uma solução de concentração desconhecida de perclorato fornece um potencial de 358,7 mV contra um E.C.S. Após a adição de 1,00 mL de uma solução 0,050 M de $NaClO_4$, o potencial muda para 346,1 mV. Supondo que o eletrodo possui uma resposta nernstiana ($\beta = 1,00$), encontre a concentração de ClO_4^- na amostra.

*Um erro de 1 mV no potencial corresponde a um erro de 4% na atividade de um íon monovalente. Um erro de 5 mV corresponde a um erro de 22%. O erro relativo *dobra* para íons divalentes e *triplica* para íons trivalentes.

SOLUÇÃO A amostra contém x moles de ClO_4^- em 0,0500 L. A adição padrão insere (0,00100 L)(0,0500 M) = $5,00 \times 10^{-5}$ mol de ClO_4^-. Portanto, a segunda solução contém $x + (5,00 \times 10^{-5})$ mol em 0,0510 L. Podemos escrever uma equação de Nernst para a primeira solução:

$$E_1 = \text{constante} - 0,05916 \log[ClO_4^-]_1$$

e outra para a segunda solução:

$$E_2 = \text{constante} - 0,05916 \log[ClO_4^-]_2$$

Determinamos que $E_1 = 0,3587$ V, $E_2 = 0,3461$ V, $[ClO_4^-]_1 = x/0,0500$, e $[ClO_4^-]_2 = (x + 5,00 \times 10^{-5})/0,0510$. Agora resolvemos para x subtraindo uma equação da outra:

$$\begin{aligned} &0,3587 = \text{constante} - 0,05916 \log[x/0,0500] \\ -\;&0,3461 = \text{constante} - 0,05916 \log[(x + 5,00 \times 10^{-5})/0,0510] \\ \hline &0,0126 = -0,05916 \log\left(\frac{x/0,0500}{(x + 5,00 \times 10^{-5})/0,0510}\right) \end{aligned}$$

$$\frac{x/0,0500}{(x + 5,00 \times 10^{-5})/0,0510} = 0,612 \quad \Rightarrow \quad x = 7,51 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

A concentração original de perclorato foi então de

$$\frac{7,51 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L}} = 1,50 \text{ mM}$$

Tampões de Íons Metálicos

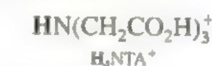
É inútil padronizar um eletrodo íon-seletivo com uma solução 10^{-6} M de $CaCl_2$. Nessa baixa concentração, o íon Ca^{2+} será perdido pela adsorção no vidro ou reação com impurezas.

Uma alternativa é preparar um **tampão de íon metálico** do metal e um ligante apropriado. Considere, por exemplo, a reação do Ca^{2+} com o ácido nitrilotriacético (NTA) em um pH alto o suficiente para que o NTA esteja totalmente na sua forma básica (NTA^{3-}):



$$Ca^{2+} + NTA^{3-} \rightleftharpoons CaNTA^-$$

$$K_f = \frac{[CaNTA^-]}{[Ca^{2+}][NTA^{3-}]} = 10^{6,46} \text{ em solução de } KNO_3 \text{ a } 0,1 \text{ M} \qquad (15\text{-}9)$$



$$\underset{H_4NTA^+}{HN(CH_2CO_2H)_3^+}$$

$pK_1 = 1,1$ $\quad pK_3 = 2,940$
$pK_2 = 1,650$ $\quad pK_4 = 10,334$

Se o pH não for tão alto de modo que todos os ligantes estejam na forma NTA^{3-}, você precisará calcular a fração na forma NTA^{3-} para usar na Eq. 15-9. Essa aproximação é usada com $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA na Seção 13-2.

Se concentrações iguais de NTA^{3-} e $CaNTA^-$ estão presentes em uma solução, a concentração de Ca^{2+} será

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaNTA^-]}{K_f[NTA^{3-}]} = 10^{-6,46} \text{ M}$$



Frascos de vidro não são usados para soluções-padrão muito diluídas, porque os íons são adsorvidos na superfície do vidro. Frascos e béqueres de plástico são muito melhores do que o vidro para soluções diluídas. A adição de ácido forte (0,1 – 1 M) a qualquer solução ajuda a minimizar a adsorção de cátions nas paredes do recipiente, porque o H^+ compete com os outros cátions por sítios de troca iônica.

EXEMPLO Preparando um Tampão de Íon Metálico

Que concentração de NTA^{3-} deve ser adicionada a uma solução $1,0_0 \times 10^{-2}$ M de $CaNTA^-$ em KNO_3 0,1 M para fornecer $[Ca^{2+}] = 1,0_0 \times 10^{-6}$ M?

SOLUÇÃO Usando a Eq. 15-9, escrevemos

$$[NTA^{3-}] = \frac{[CaNTA^-]}{K_f[Ca^{2+}]} = \frac{1,00 \times 10^{-2}}{(10^{6,46})(1,00 \times 10^{-6})} = 3,4_7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Essas são as concentrações práticas de $CaNTA^{-3}$ e NTA^{3-}.

15-7 Sensores Químicos de Estado Sólido

Sensores químicos de estado sólido são fabricados com a mesma tecnologia usada para *chips* microeletrônicos.[19] O transistor de efeito de campo (TEC) é o centro dos sensores comercialmente disponíveis como o eletrodo de pH na Fig. 15-22.

Semicondutores e Diodos

Semicondutores como o Si (Fig. 15-23), o Ge e o GaAs são materiais cuja *resistividade*[20] elétrica fica entre os condutores e os isoladores. Os quatro elétrons de valência dos materiais puros são todos envolvidos em ligações entre os átomos (Fig. 15-24a). Uma impureza de fósforo, com quatro elétrons de valência, produz uma **condução de elétron** extra que é livre para se mover através do cristal (Fig. 15-24b). Uma impureza de alumínio possui menos elétrons de ligação do que o necessário, criando um vazio chamado **buraco eletrônico**,* o qual se comporta como um carreador de carga positiva. Quando um elétron vizinho ocupa o buraco eletrônico, um novo buraco eletrônico aparece em posição adjacente (Fig. 15-24c). Um semicondutor com excesso de condução de elétrons é chamado de *tipo n*, e um com excesso de buraco eletrônico é chamado de *tipo p*.

Um **diodo** é uma junção *pn* (Fig. 15-25a). Se *n*-Si é feito negativo com relação ao *p*-Si, os elétrons fluem do circuito externo para o *n*-Si. Na junção *pn*, elétrons e buracos eletrônicos se combinam. À medida que os elétrons se movem do *p*-Si para o circuito, um novo suprimento de buracos eletrônicos é criado no *p*-Si. O resultado líquido é que a corrente flui quando *n*-Si é feito negativamente com relação ao *p*-Si. Diz-se que o diodo é *polarizado progressivamente*.

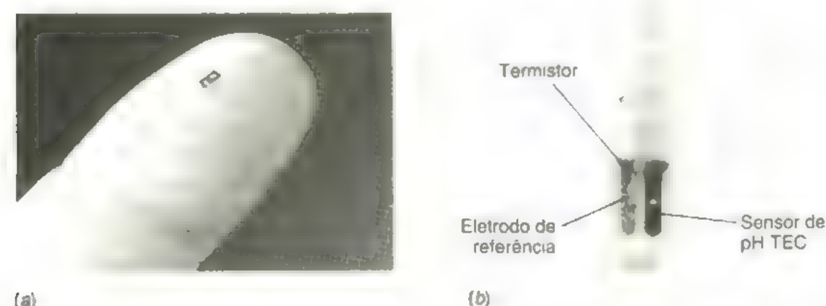


Fig. 15-22 (*a*) Transistor de efeito de campo sensível ao pH. (*b*) Eletrodo combinado de pH baseado no transistor de efeito de campo. O termistor sente a temperatura e é usado para compensação automática de temperatura. [Cortesia Sentron, Federal Way, WA.]

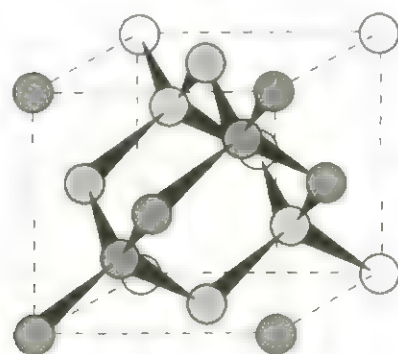


Fig. 15-23 Estrutura tipo diamante do silício. Cada átomo é tetraedricamente ligado a outros quatro vizinhos, com uma distância Si–Si de 235 pm.

*__Buraco eletrônico__ é um déficit de energia em um retículo cristalino devido a (1) elétrons expelidos de uma ligação covalente insatisfeita em posições onde um átomo é perdido, isto é, um vazio, ou a (2) suprimento de elétrons por átomos de impurezas no cristal, como por exemplo arsênico e boro. Os elétrons livres dessas fontes movem-se pelo cristal e causam déficits de energia positivamente carregados, os quais são retidos em movimento, tornando-se alternadamente cheios e vazios por elétrons e criando um fluxo de eletricidade positiva. (*N.T.*)

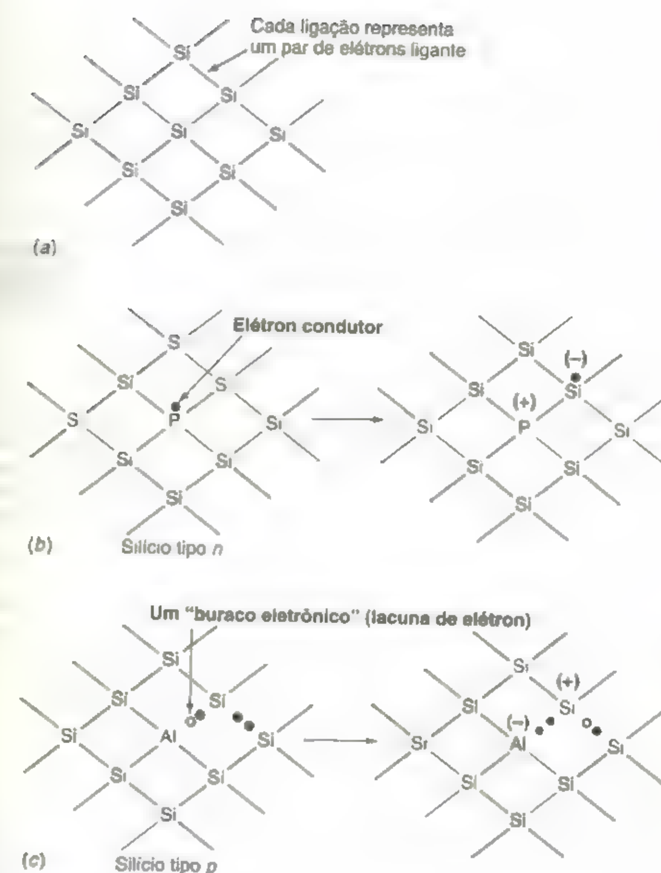


Fig. 15-24 (*a*) Os elétrons de silício puro são todos envolvidos em ligações sigma da estrutura. (*b*) Um átomo de impureza tal como o fósforo acrescenta mais um elétron extra (●), que é relativamente livre para mover-se pelo cristal. (*c*) Uma impureza de átomos de alumínio faltando um elétron necessário para a ligação sigma da estrutura. O buraco eletrônico (○) introduzido por todos os átomos de alumínio pode ser ocupado por elétrons de uma ligação vizinha, movendo efetivamente o buraco eletrônico para a ligação vizinha.

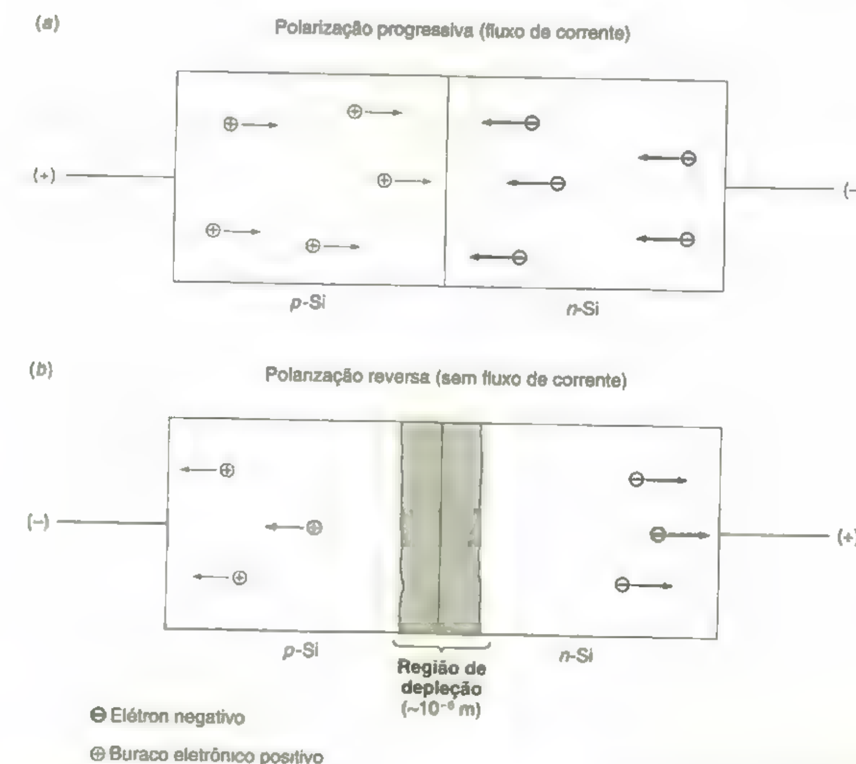


Fig. 15-25 Ação de uma junção *pn*, mostrando (*a*) que a corrente pode fluir sob condições polarizadas progressivas (*b*) mas é impedida de fluir sob progressão inversa.

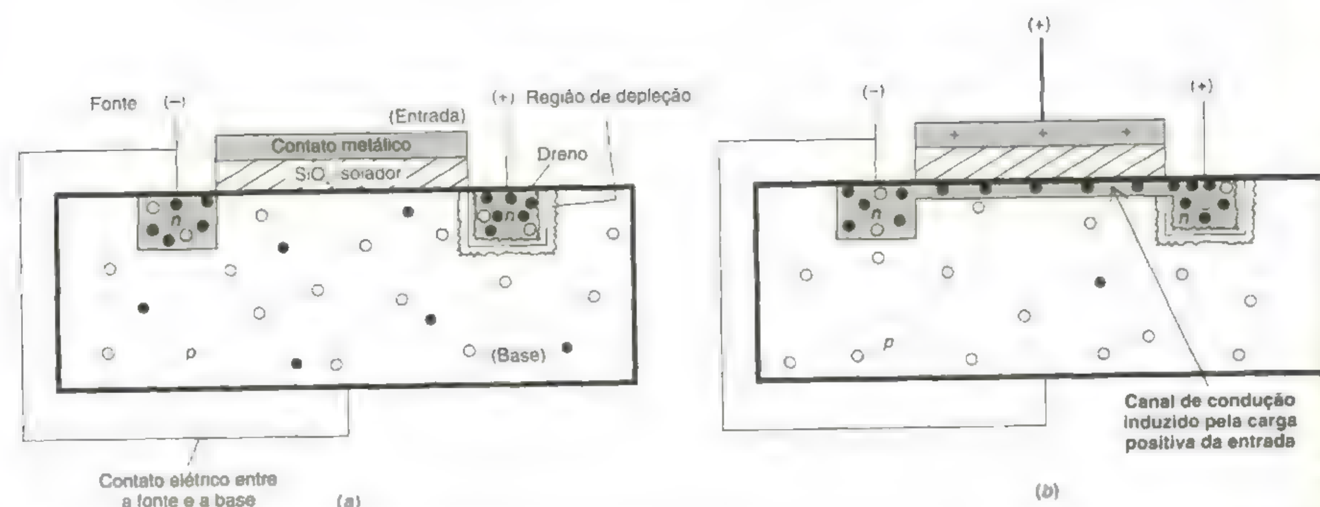


Fig. 15-26 Operação de um transistor de efeito de campo. (*a*) Próximo à distribuição aleatória de buracos eletrônicos e elétrons na base na ausência do potencial de desbloqueio. (*b*) O potencial positivo de desbloqueio atrai elétrons que formam um canal condutivo sob o desbloqueio. A corrente pode fluir por esse canal entre a fonte e o dreno.

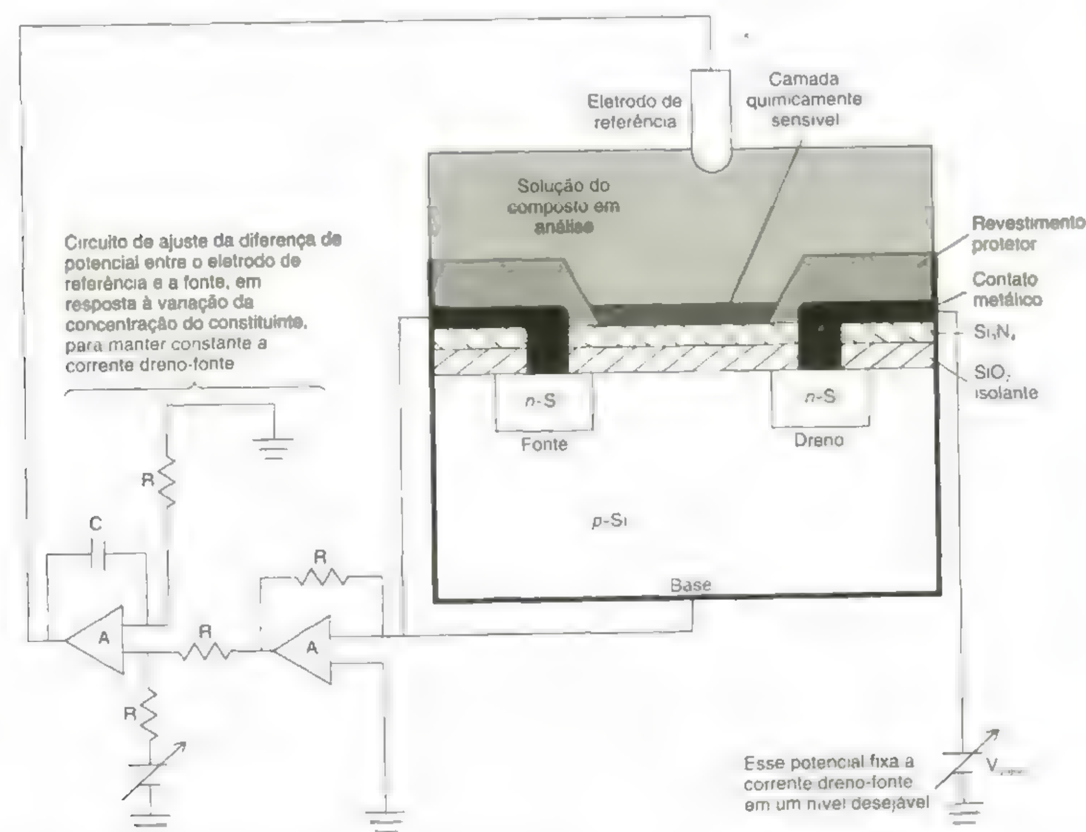


Fig. 15-27 Operação de um transistor de efeito de campo químico-sensível. O transistor é recoberto com uma camada isolante de SiO_2 e uma segunda camada de Si_3N_4 (nitreto de silício), o qual é impenetrável a íons e melhora a estabilidade elétrica. O circuito na parte inferior esquerda ajusta a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e a fonte em resposta a variações na solução do constituinte, de tal forma que uma corrente constante dreno-fonte é mantida.

É necessário uma energia de ativação para criar a carga carreadora para mover através do diodo. Para o Si, ~0,6 V de progressão polarizada é requerido antes de a corrente fluir. Para o Ge, é necessário ~0,2 V.

Se a polaridade contrária é usada, como na Fig. 15-25b, os elétrons são tirados para fora do *n*-Si e os buracos eletrônicos são tirados para fora do *p*-Si, deixando uma fina *região de depleção* isenta de carreamento de carga próxima à junção *pn*. O diodo *é revertido progressivamente* e não conduz corrente na direção reversa.*

Transistores Químico-Sensíveis de Efeito de Campo

A *base* do **transistor de efeito de campo** na Fig. 15-26 é construída de *p*-Si com duas regiões tipo *n* chamadas de *fonte* e *dreno*. Uma camada isolante superficial de SiO_2 é revestida por um metal condutivo de *desbloqueio* entre a fonte e o dreno. A fonte e a base são mantidas no mesmo potencial elétrico. Quando um potencial é aplicado entre a fonte e o dreno (Fig. 15-26a), circula pouca corrente, porque a interface dreno-base é uma junção *pn* em polarização reversa.

Se o desbloqueio é feito positivo, os elétrons da base são atraídos para o desbloqueio e formam um canal condutivo entre a fonte e o dreno (Fig. 15-26b). A corrente aumenta quando é feito um desbloqueio mais positivo. *O potencial do desbloqueio regula então o fluxo de corrente entre a fonte e o dreno.*

A característica essencial do transistor químico-sensível de efeito de campo na Fig. 15-27 é a camada quimicamente sensível sobre o dreno. Um exemplo é uma camada de AgBr. Quando exposto a uma solução de nitrato de prata, o Ag^+ é adsorvido no AgBr (Fig. 7-11), conferindo-lhe uma carga positiva e aumentando a corrente entre a fonte e o dreno. *O potencial que deve ser aplicado por um circuito externo para levar a corrente de volta para o seu valor inicial representa a resposta do dispositivo para Ag^+.* A Fig. 15-28 mostra que o Ag^+ faz o desbloqueio mais positivo e o Br^- faz o desbloqueio mais negativo. A resposta é próxima a 59 mV para uma mudança na concentração de 10 vezes. As vantagens do transistor são de que ele é menor (Fig. 15-22) e mais robusto do que os eletrodos íon-seletivos. A superfície sensível é geralmente apenas de 1 mm². O efeito de campo dos transistores químico-sensíveis foram projetados para medir espécies tais como NH_4^+, Ca^{2+}, NO_3^-,[21] CO_2,[22] pesticidas organofosforados (limite de detecção = 10^{-12} M)[23] e para uso em titulações ácido-base não-aquosas.[24]

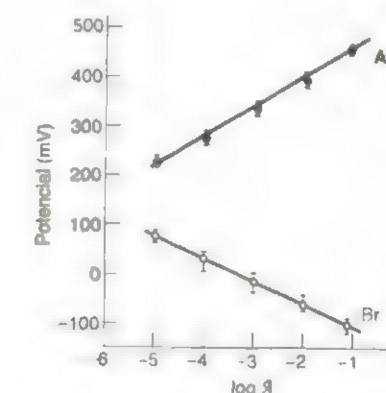


Fig. 15-28 Resposta de um transistor de efeito de campo revestido de brometo de prata. Os intervalos de confiança das faixas de erro são de 95% para os dados obtidos de 195 sensores preparados de diferentes chips. [R. P. Buck and D. E. Hackleman, *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 2315.]

Termos para Compreensão

buraco eletrônico
coeficiente de seletividade
condução de elétrons diodo
E.C.S. (eletrodo de calomelano saturado)
eletrodo de associação
eletrodo de calomelano
eletrodo de combinação
eletrodo de prata-cloreto de prata
eletrodo de referência
eletrodo de vidro
eletrodo indicador
eletrodo íon-seletivo
eletrodo íon-seletivo de base líquida
eletrodo íon-seletivo de estado sólido
equilíbrio de troca iônica
erro de sódio
espécies eletroativas
matriz
método da adição padrão
mobilidade
potencial de junção
potenciometria
semicondutor
tampão de íon metálico
transistor de efeito de campo

*Para uma reversibilidade moderada do potencial de polarização, a corrente não flui. Se o potencial é suficientemente negativo, ocorre uma *queda* e a corrente flui na direção reversa.

Resumo

Em medidas potenciométricas, o eletrodo indicador responde a mudanças na atividade do constituinte, e o eletrodo de referência é uma semipilha produzindo um potencial de referência constante. Os eletrodos de referência mais comuns são os de calomelano e prata-cloreto de prata. Eletrodos indicadores comuns incluem (1) o eletrodo inerte de Pt, (2) um eletrodo de prata que responde para Ag^+ e (3) eletrodos íon-seletivos. Potenciais pequenos e desconhecidos de junção em interfaces líquido-líquido limitam a exatidão da maioria das medidas potenciométricas.

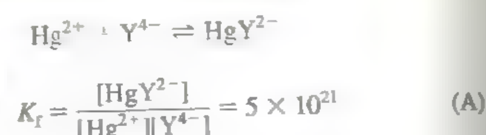
Eletrodos íon-seletivos, incluindo o eletrodo de vidro de pH, respondem seletivamente para uma espécie em uma solução. Um gradiente de atividade produz um gradiente de energia livre, ΔG, igual a $-RT\ln(\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2)$. A diferença de potencial elétrico que corresponde a essa diferença de energia livre é $E = -\Delta G/nF = (RT/nF)\ln(\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2)$. Muitos eletrodos são sensíveis a muitas espécies. Para íons interferentes (X) com a mesma carga que o íon primário (A), a resposta dos eletrodos íon-seletivos é descrita por $E = \text{constante} \pm \beta(0{,}05916/n)\log[\mathcal{A}_A + \Sigma(k_{A,X}\mathcal{A}_X)]$, onde $k_{A,X}$ é o coeficiente de seletividade para cada espécie. Eletrodos íon-seletivos comuns podem ser classificados como de estado sólido, de base líquida e de combinação. Tampões de íons metálicos são apropriados para estabelecer e manter baixas as concentrações de íons. Um transistor de efeito de campo químico-sensível é um dispositivo de estado sólido que usa uma camada quimicamente sensível para alterar as propriedades elétricas de um semicondutor em resposta a mudanças no ambiente químico.

Exercícios

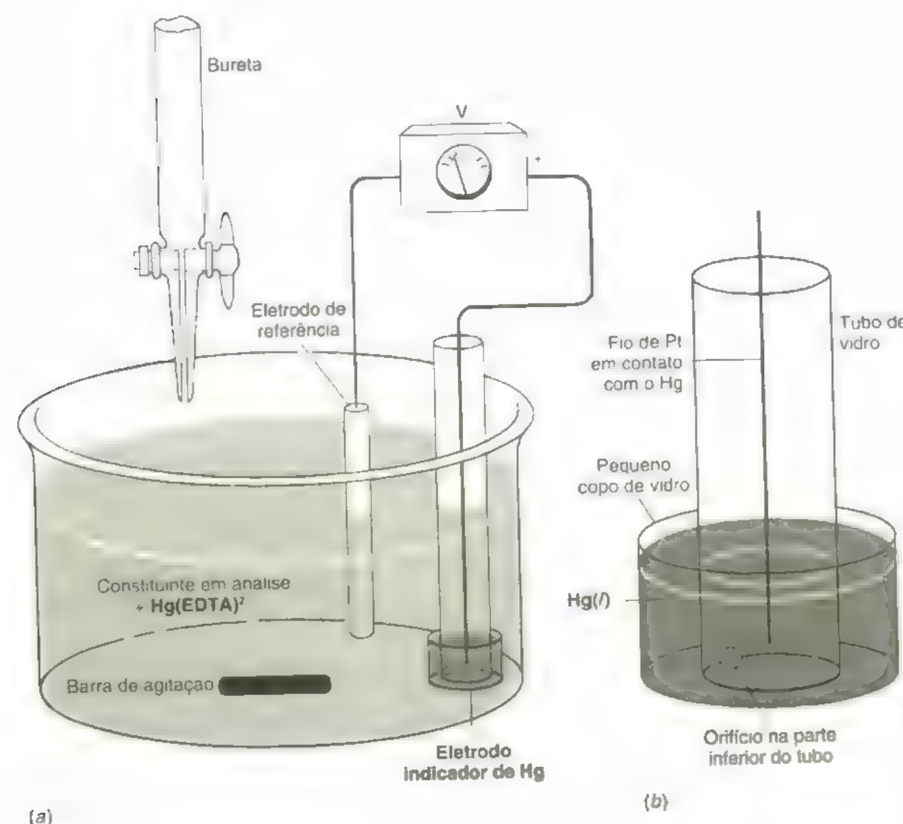
15-A. O aparelho na Fig. 7-9 foi usado para monitorar a titulação de 100,0 mL de uma amostra contendo 50,0 mL de uma solução 0,100 M de $AgNO_3$ e 50,0 mL de uma solução 0,100 M de $TlNO_3$. O titulante contém NaBr a 0,200 M. Suponha que o eletrodo de vidro (usado como um *eletrodo de referência* nesse experimento) fornece um potencial constante de +0,200 V. O eletrodo de vidro é ligado ao terminal *positivo* do medidor de pH, e o fio de prata é ligado ao terminal negativo. Calcule o potencial da pilha em cada um dos seguintes volumes de NaBr e esboce a curva de titulação: 1,0; 15,0; 24,0; 24,9; 25,2; 35,0; 50,0 e 60,0 mL.

15-B. O aparelho mostrado na figura pode ser usado para acompanhar o curso de uma titulação de EDTA e foi usado para produzir as curvas na Fig. 13-8. O centro da pilha é um reservatório de Hg líquido em contato com a solução e com um fio de Pt. Uma pequena quantidade de HgY^{2-} adicionada ao titulado equilibra-se com uma pequeníssima quantidade de Hg^{2+}:

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$$



$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = 5 \times 10^{21} \quad \text{(A)}$$



(*a*) Aparelho para titulações potenciométricas com EDTA. (*b*) Vista ampliada do eletrodo de mercúrio.

O equilíbrio redox $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$ é estabelecido rapidamente na superfície do eletrodo de Hg, assim a equação de Nernst para a pilha pode ser escrita na forma

$$E = E_+ - E_- = \left[0{,}852 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)\right] - E_- \quad \text{(B)}$$

onde E_- é a constante de potencial do eletrodo de referência. Da Equação A, podemos escrever $[Hg^{2+}] = [HgY^{2-}]/K_f[Y^{4-}]$, e isso pode ser substituído na Equação B para dar

$$E = 0{,}852 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{[Y^{4-}]K_f}{[HgY^{2-}]}\right) - E_-$$

$$= 0{,}852 - E_- - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{K_f}{[HgY^{2-}]}\right) - \frac{0{,}05916}{2}\log[Y^{4-}] \quad \text{(C)}$$

onde K_f é a constante de formação para HgY^{2-}. Esse aparelho assim responde à mudança de concentração do EDTA durante a titulação.

Suponha que 50,0 mL de uma solução 0,0100 M de $MgSO_4$ são titulados com uma solução 0,0200 M de EDTA em pH 10,0, usando o aparelho mostrado na figura com um eletrodo E.C.S de referência. Admita que o titulado contenha $Hg(EDTA)^{2-}$ a $1{,}0 \times 10^{-4}$ M adicionado no início da titulação. Calcule o potencial da pilha nos seguintes volumes adicionados de EDTA e faça um gráfico de milivolts versus mililitros: 0; 10,0; 20,0; 24,9; 25,0 e 26,0 mL.

15-C. Um eletrodo íon-seletivo de fluoreto de estado sólido responde para F^-, mas não para HF. Ele também responde para o íon hidróxido em altas concentrações quando $[OH^-] \approx [F^-]/10$. Suponha que esse eletrodo fornece um potencial de +100 mV (contra E.C.S.) em uma solução 10^{-5} M de NaF e +41 mV em uma solução 10^{-4} M de NaF. Esboce qualitativamente como o potencial irá variar se o eletrodo for imerso em uma solução 10^{-5} M de NaF e o pH variar de 1 a 13.

15-D. Um eletrodo comercial íon-seletivo de sódio com membrana de vidro possui um coeficiente de seletividade $k_{Na^+,H^+} = 36$. Quando esse eletrodo foi imerso em uma solução 1,00 mM de NaCl em pH 8,00, um potencial de −38 mV (contra E.C.S.) foi registrado.
(a) Desprezando os coeficientes de atividade e admitindo $\beta = 1$ na Eq. 15-6, calcule o potencial se o eletrodo for imerso em 5,00 mM de uma solução de NaCl em pH 8,00.
(b) Qual será o potencial para uma solução 1,00 mM de NaCl em pH 3,87? Você pode ver que o pH é uma variável crítica para o eletrodo de sódio.

15-E. Um eletrodo sensível ao gás amônia forneceu os seguintes pontos de calibração quando todas as soluções continham NaOH a 1 M.

NH_3 (M)	E (mV)	NH_3 (M)	E (mV)
$1{,}00 \times 10^{-5}$	268,0	$5{,}00 \times 10^{-4}$	368,0
$5{,}00 \times 10^{-5}$	310,0	$1{,}00 \times 10^{-3}$	386,4
$1{,}00 \times 10^{-4}$	326,8	$5{,}00 \times 10^{-3}$	427,6

Uma amostra de alimento seco pesando 312,4 mg foi digerida pelo procedimento de Kjeldahl (Seção 7-2) para converter todo o nitrogênio em NH_4^+. A solução da digestão foi diluída a 1,00 L, e 20,0 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL. Uma alíquota de 20,0 mL foi tratada com 10,0 mL de uma solução 10,0 M de NaOH adicionada de NaI o suficiente para complexar o Hg catalisador da digestão e diluída a 100,0 mL. Quando medida com um eletrodo de amônia, essa solução forneceu uma leitura de 339,3 mV. Calcule a porcentagem de nitrogênio na amostra de alimento.

15-F. O íon cianeto foi medido indiretamente com um eletrodo íon-seletivo de estado sólido contendo uma membrana de sulfeto de prata. Admitindo que a resposta do eletrodo é nernstiana e a força iônica de todas as soluções é constante, podemos escrever a resposta do eletrodo como se segue:

$$E = \text{constante} + 0{,}05916\log[Ag^+]$$

A uma solução de cianeto de concentração desconhecida foi adicionado $Ag(CN)_2^-$ de modo que $[Ag(CN)_2^-] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M na solução final. Esse íon complexo comportou-se como um tampão de íon prata na presença de CN^-:



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

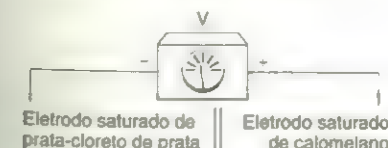
$$K = \beta_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{19{,}85}$$

(a) Suponha que a amostra desconhecida contenha CN^- a $8{,}0 \times 10^{-6}$ M e o potencial encontrado seja de +206,3 mV. Então foi feita uma *adição padrão* de CN^- para levar a concentração de CN^- a $12{,}0 \times 10^{-6}$ M. Qual será o novo potencial?
(b) Agora considere um experimento real em que 50,0 mL de uma amostra desconhecida fornecem um potencial de 134,8 mV antes de ser feita uma adição padrão de CN^-. Após adicionar 1,00 mL de uma solução $2{,}50 \times 10^{-4}$ M de KCN, o potencial cai para 118,6 mV. Qual foi a concentração de CN^- em 50,0 mL de amostra? Para essa parte, não sabemos o valor da constante na equação para E, isto é, você não pode usar o valor da constante deduzida da parte **(a)** deste problema.

Problemas

Eletrodos de Referência

15-1. (a) Escreva as semi-reações para os eletrodos de referência de prata-cloreto de prata e calomelano.
(b) Preveja o potencial para a pilha a seguir.



15-2. Converta os potenciais a seguir. Os eletrodos de referência de Ag|AgCl e calomelano são saturados com KCl.
(a) 0,523 V contra E.P.H. = ? contra Ag|AgCl
(b) −0,111 V contra Ag|AgCl = ? contra E.P.H.
(c) −0,222 V contra E.S.C. = ? contra E.P.H.
(d) 0,023 V contra Ag|AgCl = ? contra E.S.C.
(e) −0,023 V contra calomelano = ? contra Ag|AgCl

15-3. Suponha que o eletrodo prata-cloreto de prata na Fig. 15-2 é substituído por um eletrodo saturado de calomelano. Calcule o potencial da pilha se $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 2{,}5 \times 10^{-3}$.

15-4. Para um eletrodo de prata-cloreto de prata, são observados os seguintes potenciais:

$$E° = 0{,}222\text{V} \qquad E \text{ (saturado com KCl)} = 0{,}197\text{V}$$

Preveja o valor de E para um eletrodo de calomelano saturado com KCl, dado que $E°$ para o eletrodo de calomelano é 0,268 V. (Sua resposta não deverá ser exatamente o valor de 0,241 V usado neste livro.)

15-5. Usando o potencial dado a seguir, calcule a *atividade* da Cl^- em solução 1 M de KCl.

$$E°(\text{eletrodo de calomelano}) = 0{,}268 \text{ V}$$
$$E(\text{eletrodo de calomelano, KCl a 1 M}) = 0{,}280 \text{ V}$$

Eletrodos Indicadores

15-6. Uma pilha foi preparada pela imersão de um fio de cobre e de um eletrodo saturado de calomelano em uma solução 0,10 M de $CuSO_4$. O fio de Cu foi ligado ao terminal positivo de um potenciômetro, e o eletrodo de calomelano foi ligado ao terminal negativo.
(a) Escreva a semi-reação para o eletrodo de Cu.
(b) Escreva a equação de Nernst para o eletrodo de Cu.
(c) Calcule o potencial da pilha.

15-7. Explique por que um eletrodo de prata pode ser um eletrodo indicador para Ag^+ e para haletos.

15-8. Dez mililitros de uma solução 0,0500 M de $AgNO_3$ foram titulados com uma solução 0,0250 M de NaBr na pilha:

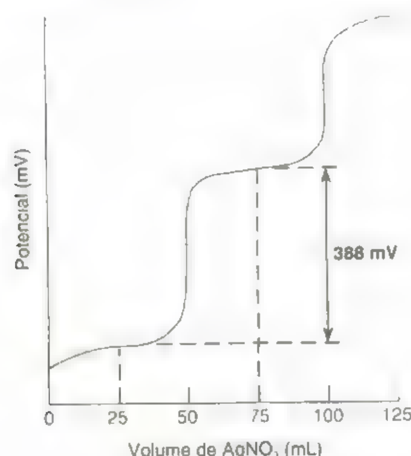

E.C.S. || solução de titulação | Ag(*s*)

Encontre o potencial da pilha para 0,1; 10,0; 20,0 e 30,0 mL de titulante.

15-9. Uma solução preparada com a mistura de 25,0 mL de uma solução 0,200 M de KI com 25,0 mL de uma solução 0,200 M de NaCl foi titulada com uma solução 0,100 M de $AgNO_3$ na seguinte pilha:


E.C.S. || solução de titulação | Ag(*s*)

Chame os produtos de solubilidade do AgI e do AgCl de K_I e de K_{Cl}, respectivamente. As respostas para **(a)** e **(b)** devem ser expressões que contenham essas constantes.
(a) Calcule a concentração de $[Ag^+]$ na solução quando 25,0 mL do titulante são adicionados.
(b) Calcule a concentração de $[Ag^+]$ na solução quando 75,0 mL do titulante são adicionados.
(c) Escreva uma expressão mostrando como o potencial da pilha depende de $[Ag^+]$.
(d) A curva de titulação é mostrada na figura a seguir. Calcule o valor numérico do quociente K_I/K_{Cl}.



15-10. Uma amostra contendo 50,0 mL de uma solução 0,100 M de EDTA tamponada em pH 10,00 foi titulada com 50,0 mL de uma solução 0,0200 M de $Hg(ClO_4)_2$ na pilha a seguir.


E.C.S. | solução de titulação | Hg(*l*)

A partir do potencial da pilha de −0,036 V, calcule a constante de formação do $Hg(EDTA)^{2-}$. (*Sugestão*: Veja o Exercício 15-B.)

15-11. Considere a pilha E.C.S. || solução da pilha | Pt(*s*) cujo potencial é −0,126 V. A solução da pilha contém 2,00 mmoles de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 1,00 mmol de $FeCl_3$, 4,00 mmoles de Na_2EDTA e grande quantidade de tampão, pH 6,78, em um volume de 1,00 L.
(a) Escreva a reação para a semipilha da direita.
(b) Encontre o valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ na solução da pilha. (Esse valor é a razão dos íons *não-complexados*.)
(c) Encontre a razão das constantes de formação, $K_f(FeEDTA^-)/K_f(FeEDTA^{2-})$.

15-12. Eis aqui uma pilha de que você realmente irá gostar:


Ag(*s*) | AgCl(*s*) | KCl(*aq*, saturado) || solução da pilha || Cu(*s*)

A solução da pilha foi feita misturando-se

25,0 mL de KCN a 4,00 mM
25,0 mL de $KCu(CN)_2$ a 4,00 mM
25,0 mL de ácido a 0,400 M, HA, com $pK_a = 9{,}50$
25,0 mL de solução de KOH

O potencial medido foi −0,440 V. *Calcule a molaridade da solução de* KOH. Suponha que essencialmente todo o cobre(I) está na forma $Cu(CN)_2^-$. Para a semipilha da direita, a reação é $Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$ ($E° = -0{,}429$ V).

Potencial de Junção

15-13. O que causa o potencial de junção? O que faz esse limite de exatidão das análises potenciométricas? Identifique uma pilha nas ilustrações na Seção 14-2 que não possui potencial de junção.

15-14. Que potencial de junção do 0,1 M HCl|0,1 M KCl tem sinal oposto e maior magnitude do que o potencial do 0,1 M NaCl|0,1 M KCl na Tabela 15-2?

15-15. Que lado da junção líquida 0,1 M KNO_3|0,1 M NaCl será negativo?

15-16. Quantos segundos levarão para **(a)** H^+ e **(b)** NO_3^- migrarem uma distância de 12,0 cm em um campo de $7{,}80 \times 10^3$ V/m?

15-17. Suponha que uma pilha ideal hipotética como a da Fig. 14-6 foi montada para medir $E°$ para a semi-reação $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$.
(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação líquida da pilha.
(b) Se houvesse um potencial de junção de +2 mV (aumentando E de 0,799 para 0,801 V), em que porcentagem aumentará a constante de equilíbrio calculada?
(c) Responda as partes **(a)** e **(b)** usando 0,100 V em vez de 0,799 V para o valor de $E°$ para a reação da prata.

15-18. Explique como a pilha Ag(*s*) | AgCl(*s*) | HCl 0,1 M | KCl 0,1 M | AgCl(*s*) | Ag(*s*) pode ser usada para medir o potencial de junção HCl 0,1 M | KCl 0,1 M.

15-19. O potencial de junção, E_j, entre as soluções α e β pode ser estimado com a equação de Henderson:

V
Solução α | Solução β

$$E_j \approx \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i}[C_i(\beta) - C_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i| u_i [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i C_i(\alpha)}{\sum_i |z_i| u_i C_i(\beta)}$$

onde z_i é a carga da espécie i, u_i é a *mobilidade* da espécie i (Tabela 15-1), $C_i(\alpha)$ é a concentração da espécie i na fase α, e $C_i(\beta)$ é a concentração na fase β. (Uma aproximação aqui é a omissão dos coeficientes de atividade.)
(a) Usando a sua calculadora, mostre que o potencial de junção de HCl 0,1 M | KCl 0,1 M é 26,9 mV a 25°C. (Note que $(RT/F)\ln x = 0{,}05916 \log x$.)
(b) Monte uma planilha eletrônica para reproduzir o resultado em **(a)**. Então use a sua planilha eletrônica para calcular e plotar o potencial de junção para HCl 0,1 M | KCl x M, onde x varia de 1 mM a 4 M.
(c) Use a sua planilha eletrônica para explorar o procedimento do potencial de junção para HCl y M | KCl x M, onde $y = 10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2} e 10^{-1} M e x = 1 mM ou 4 M.

Medida de pH com Eletrodo de Vidro

15-20. Descreva como você poderá calibrar um eletrodo de pH e medir o pH do sangue (que é ~7,5) *a 37°C*. Use os padrões de tampão na Tabela 15-3.

15-21. Liste as fontes de erro associadas à medição de pH usando o eletrodo de vidro.

15-22. Se o eletrodo C na Fig. 15-15 é colocado em uma solução de pH 11,0, qual será o pH lido?

15-23. Qual(ais) tampão(ões) do National Institute of Standards and Technology (ver Tabela 15-3) você usará para calibrar um eletrodo para medidas de pH na faixa de 3-4?

15-24. Por que os eletrodos de vidro de pH tendem a indicar um pH menor do que o pH real em soluções fortemente básicas?

15-25. Suponha que o eletrodo externo Ag | AgCl na Fig. 15-9 é preenchido com uma solução 0,1 M de NaCl em vez de solução saturada de KCl. Suponha que o eletrodo é calibrado em um tampão diluído contendo KCl a 0,1 M em pH 6,54 a 25°C. O eletrodo é então mergulhado em um segundo tampão *com o mesmo pH* e mesma temperatura, mas contendo KCl a 3,5 M. Use a Tabela 15-2 para estimar em quanto o pH indicado irá variar.

15-26. (a) Quando a diferença no pH através da membrana de um eletrodo de vidro a 25°C é 4,63 unidades, de quanto é o potencial gerado pelo gradiente de pH?
(b) Qual será o potencial para a mesma diferença de pH a 37°C?

Eletrodos Íon-Seletivos

15-27. Explique o princípio de operação dos eletrodos íon-seletivos. Em que um eletrodo combinado difere de um eletrodo íon-seletivo simples?

15-28. O que nos diz o coeficiente de seletividade? É melhor ter um coeficiente de seletividade grande ou pequeno?

15-29. O que faz um eletrodo íon-seletivo de base líquida específico para um constituinte?

15-30. Por que é preferível usar um tampão de íon metálico para conseguir um pM = 8 a apenas dissolver uma quantidade de moles suficiente para obter uma solução 10^{-8} M?

15-31. Para determinar a *concentração* de uma solução diluída de um determinado constituinte com um eletrodo íon-seletivo, por que usamos padrões com uma concentração alta e constante de um sal inerte?

15-32. Um eletrodo íon-seletivo para cianeto obedece à equação

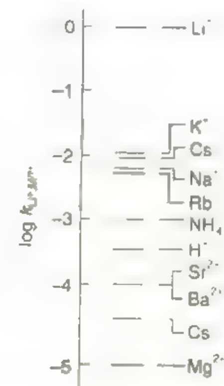
$$E = \text{constante} - 0{,}05916 \log[CN^-]$$

O potencial foi −0,230 V quando o eletrodo foi imerso em uma solução 1,00 mM de NaCN.
(a) Avalie a constante na equação precedente.
(b) Usando o resultado de **(a)**, encontre a concentração de CN^- se $E = -0{,}300$ V.
(c) Sem usar a constante de **(a)**, encontre a concentração de CN^- se $E = -0{,}300$ V.

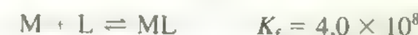
15-33. De quantos volts irá variar o potencial de um eletrodo íon-seletivo de Mg^{2+} se o eletrodo é removido de uma solução $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de $MgCl_2$ e colocado em uma solução $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de $MgCl_2$?

15-34. Quando medido com um eletrodo íon-seletivo para F^- com uma resposta nernstiana a 25°C, o potencial devido ao F^- na água não-fluoretada em Foxboro, Massachusetts, foi 40,0 mV mais positivo que o potencial da água de torneira em Providence, Rhode Island. Providence mantém sua água fluoretada no nível recomendado de 1,00 ± 0,05 mg F^-/L. Qual é a concentração de F^- em mg/L na água de Foxboro? (Despreze a incerteza.)

15-35. As seletividades de um eletrodo íon-seletivo de Li^+ são indicadas no diagrama a seguir. Qual íon de metal alcalino (Grupo 1) causa a maior interferência? Qual íon de metal alcalino-terroso (Grupo 2) causa a maior interferência? Quantas vezes a concentração do K^+ pode ser maior que a do Li^+ para que os dois íons forneçam a mesma resposta?



15-36. Um tampão de íon metálico foi preparado a partir de uma solução 0,0300 M de ML e uma solução 0,020 M de L, onde ML é um complexo metal-ligante e L é o ligante livre.


$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_f = 4{,}0 \times 10^8$$

Calcule a concentração de íon metálico livre, M, nesse tampão.

15-37. Os dados a seguir foram obtidos quando um eletrodo íon-seletivo de Ca^{2+} foi imerso em uma série de soluções-padrão cuja força iônica foi constante em 2,0 M.

Ca^{2+} (M)	E (mV)
$3,38 \times 10^{-5}$	−74,8
$3,38 \times 10^{-4}$	−46,4
$3,38 \times 10^{-3}$	−18,7
$3,38 \times 10^{-2}$	+10,0
$3,38 \times 10^{-1}$	+37,7

(a) Prepare uma curva de calibração e encontre $[Ca^{2+}]$ na amostra que fornece uma leitura de −22,5 mV.
(b) Calcule o valor de β na Eq. 15-8.

15-38. **(a)** Calcule a inclinação e a interseção em y dos mínimos quadrados (e seus desvios-padrão) da curva de calibração no Problema 15-37.
(b) Calcule $[Ca^{2+}]$ (e sua incerteza associada) de uma amostra que teve uma leitura de −22,5 (±0,3) mV em quatro medidas repetidas.

15-39. O coeficiente de seletividade, k_{Li^+,H^+}, para um eletrodo íon-seletivo de Li^+ é 4×10^{-4}. Quando esse eletrodo é colocado em uma solução $3,44 \times 10^{-4}$ M de Li^+ em pH 7,2, o potencial é −0,333 V contra E.C.S. Qual será o potencial se o pH for diminuído para 1,1 (e a força iônica for mantida constante)?

15-40. A seguinte tabela de adição padrão supõe que um eletrodo possui uma resposta nernstiana para o constituinte:

Tabela de adição padrão: 10 mL de padrão acrescentados a 100 mL de amostra. (Para obter a concentração da amostra, multiplique a concentração padrão por Q.)

ΔE (mV)	Q	ΔE (mV)	Q	ΔE (mV)	Q
0	1,00	10	0,160	20	0,0716
1	0,696	11	0,145	21	0,0671
2	0,529	12	0,133	22	0,0629
3	0,423	13	0,121	23	0,0591
4	0,351	14	0,112	24	0,0556
5	0,297	15	0,1030	25	0,0523
6	0,257	16	0,0952	26	0,0494
7	0,225	17	0,0884	27	0,0466
8	0,199	18	0,0822	28	0,0440
9	0,178	19	0,0767	29	0,0416

Como um exemplo, suponha que o íon cloreto é medido com um eletrodo íon-seletivo e um eletrodo de referência. Os eletrodos são colocados em 100,0 mL de uma amostra, e obtém-se uma leitura de 228,0 mV. Então 10,0 mL de um padrão contendo 100,0 ppm de Cl^- são adicionados, e observa-se uma nova leitura de 210,0 mV. Como $|\Delta E| = 18,0$ mV, $Q = 0,0822$ na tabela precedente. Logo, a concentração original de Cl^- foi de (0,0822)(100 ppm) = 8,22 ppm.
(a) Que molaridade de Cl^- corresponde a 8,22 ppm? Suponha que a densidade da amostra é de 1,00 g/mL.
(b) Use a concentração original de 8,22 ppm e o potencial original de 228,0 mV para mostrar que o segundo potencial deve ser 210,0 mV se a resposta do eletrodo obedecer à equação E = constante − 0,05916 $\log[Cl^-]$.
(c) Como você mudaria a tabela para usá-la para Ca^{2+} em vez de Cl^-?

15-41. **(a)** *Deduza* o valor de 0,696 para o segundo valor de Q na tabela no Problema 15-40.
(b) A partir da sua dedução, crie uma planilha eletrônica que calcule Q como uma função de ΔE e reproduza a tabela do Problema 15-40.

15-42. Um eletrodo íon-seletivo de Ca^{2+} foi calibrado em um tampão de íon metálico cuja força iônica foi fixada em 0,50 M. Usando as seguintes leituras de eletrodo, escreva uma equação para a resposta do eletrodo para Ca^{2+} e Mg^{2+}.

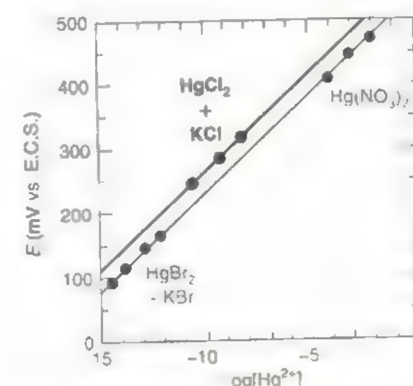
$[Ca^{2+}]$ (M)	$[Mg^{2+}]$ (M)	mV
$1,00 \times 10^{-6}$	0	−52,6
$2,43 \times 10^{-4}$	0	+16,1
$1,00 \times 10^{-6}$	$3,68 \times 10^{-3}$	−38,0

15-43. Um tampão de íon chumbo foi preparado com a mistura de 0,100 mmol de $Pb(NO_3)_2$ com 2,00 mmoles de $Na_2C_2O_4$ em um volume de 10,0 mL.
(a) Dado o equilíbrio a seguir, encontre a concentração de Pb^{2+} livre nessa solução.


$$Pb^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pb(C_2O_4)_2^{2-} \qquad K = \beta_2 = 10^{6,54}$$

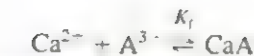
(b) Quantos milimoles de $Na_2C_2O_4$ devem ser usados para se obter $[Pb^{2+}] = 1,00 \times 10^{-7}$ M?

15-44. Soluções com uma grande faixa de concentrações de Hg^{2+} foram preparadas para calibrar um eletrodo íon-seletivo de Hg^{2+} experimental. Para a faixa $10^{-5} < [Hg^{2+}] < 10^{-1}$ M, foi usado diretamente $Hg(NO_3)_2$. A faixa $10^{-11} < [Hg^{2+}] < 10^{-6}$ M foi coberta por um sistema tampão $HgCl_2(s) + KCl(aq)$ (baseado no pK_{ps} para $HgCl_2$ = 13,16). A faixa $10^{-15} < [Hg^{2+}] < 10^{-11}$ M foi obtida com $HgBr_2(s) + KBr(aq)$ (baseado no pK_{ps} para $HgBr_2$ = 17,43). A curva de calibração resultante é mostrada na figura. Os pontos de calibração para o tampão $HgCl_2$/KCl não estão em linha com os outros dados. Sugira uma possível explicação.



Curva de calibração do eletrodo íon-seletivo de Hg^{2+} extraída de J. A Shatkin, H. S. Brown, and S. Licht, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1147. Não está explicitado no artigo, mas presumimos que todas as soluções têm a mesma força iônica.

15-45. Não despreze as atividades neste problema. O ácido cítrico é um ácido triprótico (H_3A) cujo ânion (A^{3-}) forma complexos estáveis com vários íons metálicos. O Ca^{2+} forma um complexo 1:1 com o citrato sob as condições deste problema.


$$Ca^{2+} + A^{3-} \overset{K_f}{\rightleftharpoons} CaA^-$$

Um eletrodo íon-seletivo de cálcio forneceu uma curva de calibração semelhante à da Fig. B-2 no Apêndice B, com uma inclinação de 29,58 mV. Quando o eletrodo foi imerso em uma solução possuindo $\mathcal{A}_{Ca^{2+}} = 1,00 \times 10^{-3}$, a leitura foi de +2,06 mV. Uma solução de citrato de cálcio foi preparada com a mistura de volumes iguais das soluções 1 e 2 a seguir:

Solução 1:

$$[Ca^{2+}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M, pH} = 8,00, \mu = 0,10 \text{ M}$$

Solução 2:

$$[\text{citrato}]_{total} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M, pH} = 8,00, \mu = 0,10 \text{ M}$$

Quando o eletrodo foi imerso em uma solução de citrato de cálcio, a leitura foi de −25,90 mV.
(a) Calcule a atividade do Ca^{2+} na solução de citrato de cálcio.
(b) Calcule a constante de formação, K_f, para CaA^-. Considere que o tamanho do CaA^- é 500 pm. Em pH 8,00 e $\mu = 0,10$ M, a fração de citrato livre na forma A^{3-} é 0,998.

Sensores Químicos de Estado Sólido

15-46. O que um constituinte deve fazer a um transistor de efeito de campo químico-sensível para produzir um sinal relativo à atividade do constituinte?

Juntando as Peças

15-47. Quatorze eletrodos íon-seletivos foram usados para medir Ca^{2+} em uma mesma solução, com os resultados a seguir:[25] $[Ca^{2+}]$ – 1,24; 1,13; 1,20; 1,20; 1,30; 1,12; 1,27; 1,19; 1,27; 1,22; 1,23; 1,23; 1,25 e 1,24 mM. Encontre o intervalo de confiança de 95% para a média. Se a concentração real é conhecida como sendo 1,19 mM, os resultados dos eletrodos íon-seletivos estão com erro experimental do valor conhecido com nível de confiança de 95%?

15-48. Os dados de calibração para um eletrodo de F^- em soluções de KF puro são apresentados na tabela a seguir. Converta cada concentração de 10^{-1} a 10^{-7} M em uma atividade e faça um gráfico de E *versus* $\log \mathcal{A}_{F^-}$. Decida qual dos pontos ficará em uma linha reta e encontre a inclinação dos mínimos quadrados da linha. Encontre o valor de β na equação E = constante − $\beta(0,05916)(\log \mathcal{A}_{F^-})$.

[KF] (M)	E (mV)	[KF] (M)	E (mV)
1,00	0,0	$1,00 \times 10^{-4}$	217,4
$1,00 \times 10^{-1}$	52,2	$1,00 \times 10^{-5}$	276,1
$1,00 \times 10^{-2}$	106,1	$1,00 \times 10^{-6}$	323,0
$1,00 \times 10^{-3}$	161,7	$1,00 \times 10^{-7}$	340,0

15-49. Tampões de Cu^{2+} foram preparados para a faixa pCu^{2+} = 3 a 19 para calibração de um eletrodo íon-seletivo de Cu^{2+} a uma força iônica constante de $\mu = 0,6$ M.[26] Tampões foram preparados misturando 0,00100 M de $Cu(NO_3)_2$, 0,0150 M de etilenodiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$, abreviado en) e ajustando o pH para valores selecionados com HNO_3. O valor de pH fixa o valor de pCu^{2+}. As constantes de equilíbrio a seguir aplicam-se em $\mu = 0,6$ M:


$$enH_2^{2+} \rightleftharpoons enH^+ + H^+ \qquad \log K_1 = -7,347$$


$$enH^+ \rightleftharpoons en + H^+ \qquad \log K_2 = -10,046$$


$$Cu^{2+} + en \rightleftharpoons Cu(en)^{2+} \qquad \log \beta_1 = 10,688$$


$$Cu^{2+} + 2en \rightleftharpoons Cu(en)_2^{2+} \qquad \log \beta_2 = 19,890$$

(a) Escreva uma equação para a fração de en livre (i.e., en não ligado ao Cu^{2+}) na forma enH^+ a um dado pH. (Uma vez que você tenha conseguido fazer isso, escrever equações para as frações nas formas en e enH_2^{2+} deve se tornar trivial.)
(b) Existem seis concentrações desconhecidas nesse sistema: $[enH_2^{2+}]$, $[enH^+]$, [en], $[Cu^{2+}]$, $[Cu(en)^{2+}]$ e $[Cu(en)_2^{2+}]$ (porque o pH é conhecido). Quatro das seis equações necessárias para definir o sistema são as equações de equilíbrio anteriores. Escreva as outras duas equações necessárias.

15-50. O tampão 0,0250 m KH_2PO_4/0,0250 m Na_2HPO_4 na Tabela 15-3 possui um pH de 6,865 a 25°C.
(a) Mostre que a força iônica do tampão é $\mu = 0,100$ m.
(b) Do pH e K_2 para o ácido fosfórico, encontre o quociente dos coeficientes de atividade, $\gamma_{HPO_4^{2-}} / \gamma_{H_2PO_4^-}$, em $\mu = 0,100$ m.
(c) Você tem a necessidade urgente de preparar um tampão de pH 7,000 para ser usado como um padrão de calibração. Você pode usar a razão do coeficiente de atividade da parte **(b)** para preparar cuidadosamente esse tampão se a força iônica é mantida em 0,100 m. Que molalidades do KH_2PO_4 e do Na_2HPO_4 devem ser misturadas para se obter um pH de 7,000 e $\mu = 0,100$ m? O pH medido da solução assim preparada é, na verdade, 7,00.[27]

Notas e Referências

1. Aspectos práticos da fabricação de eletrodos são discutidos em D. T. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts, Jr., *Eletrochemistry for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1995); R. G. Bates, *Determination of pH* (New York: Wiley, 1984); E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations* (New York: Wiley, 1984), S. Yee and O.-K. Chang, *J. Chem. ed.* **1988**, *65*, 129.

2. Uma demonstração em sala de aula de medidas potenciométricas com um eletrodo de prata (ou um experimento de laboratório em microescala para química geral) é descrita por D. W. Brooks, D. Epp, and H. B. Brooks, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, A162.

3. Discussões gerais de reações oscilantes podem ser encontradas em I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper, and M. Orbán, *Scientific American*, março de 1983, p. 112; I. R. Epstein, *Chem. Eng. News*, 30 de março de 1987, p. 24, e H. Degn, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 302.

4. Os mecanismos das reações oscilantes são discutidos por O. Benini, R. Cervellati, and P. Fetto, *J. Chem. Ed.* **1996**, *73*, 865; R. J. Field and F. W. Schneider, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 195; R. M. Noyes, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 190; e P. Ruoff, M. Varga, and E. Körös, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 326.

5. Para a leitura de algumas belas demonstrações e experimentos, ver D. Kolb, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 1004; R. J. Field, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 308; J. N. Demas and D. Diemente, *J. Chem. Ed.* **1973**, *50*, 357; e J. F. Lefelhocz, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 312. Monitorização computadorizada de uma reação oscilante é descrita por P. Aroca, Jr., and R. Aroca, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 1017. Outros sistemas de interesse incluem um oscilador quimiluminescente [J. Amrehn, P. Resch, and F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3318], o batimento cardíaco de mercúrio [D. Avnir, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 211], um oscilador de água salgada [K. Yoshikawa, S. Nakata, M. Yamanaka, and T.

Waki, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 205], um oscilador de gás em flashback [L. J. Soltzberg, M. M. Boucher, D. M. Crane, and S. S. Pazar, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 1043], e um oscilador de evolução de gás [S. M. Kaushik, Z. Yuan, and R. M. Noyes, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 76; R. F. Melka, G. Olsen, L. Beavers, and J. A. Draeger, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 596].

6. Esse mesmo experimento pode ser usado para demonstrar um eletrodo íon-seletivo de brometo, porque a concentração de Br^- também oscila nessa solução. O monitoramento simultâneo de $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ e da concentração de Br^- pode ser conveniente. Uma oscilação igualmente mais surpreendente, na qual a concentração de I^- oscila sobre quatro ordens de magnitude, foi descrita [T. S. Briggs and W. C. Rauscher, *J. Chem. Ed.* **1973**, *50*, 496]. A monitorização da concentração oscilante de I^- com um eletrodo de prata-iodeto de prata é uma demonstração informativa de sala de aula.

7. Embora o eletrodo de vidro seja de longe o eletrodo mais usado para medidas de pH, muitos outros tipos de eletrodos são também sensíveis ao pH e podem resistir a ambientes mais ásperos que os tolerados pelos eletrodos de vidro. Um eletrodo de irídio recoberto com IrO_2 comporta-se como um sensor de pH [S. Bordi, M. Carlà, and G. Papeschi, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 317; M. L. Hitchman e S. Ramanathan, *Anal. Chem. Acta* **1992**, *263*, 53] e está disponível comercialmente (Cypress Systems, Lawrence, KS). Um eletrodo baseado no ZrO_2 pode ser usado para medir o pH de soluções acima de 300°C [L. W. Niedrach, *Angew. Chem.* **1987**, *26*, 161]. Superfícies de platina e de carbono também são sensíveis ao pH, mas devem ser cobertas para ficarem seletivas para o H^+ [G. Cheek, C. P. Wales, and R. J. Nowak, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 380]. Engenhosos fios de eletrodos de superfície modificada para medidas de pH também foram descritos [I. Rubenstein, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1135].

8. Relatou-se que fio de cobre ligado à superfície interna de um eletrodo de vidro com cola de prata funciona como o eletrodo de referência interno aquoso convencional Ag AgCl. Ele fornece um eletrodo de pH todo de estado sólido sem solução interna [K. L. Cheng and N. Ashraf, *Talanta* **1990**, *37*, 659].

9. Padrões de pH são descritos por R. G. Bates, *Anal. Chem.* **1968** (No. 6), *40*, 28A; e H. B. Kristensen, A. Salomon, and G. Kokholm, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 885A. Quando calibramos um eletrodo de pH com um tampão padrão, fazemos uso da ***definição operacional*** de pH:

$$pH_{desconhecido} - pH_{padrão} = -\frac{E_{desconhecido} - E_{padrão}}{(RT/F)\ln 10}$$

onde $E_{desconhecido} - E_{padrão}$ é a diferença nos potenciais lidos quando o eletrodo é imerso nas soluções desconhecida ou padrão, R é a constante dos gases, T é a temperatura e F é a constante de Faraday. Essa definição operacional vem diretamente da Eq. 15-3 e supõe uma resposta ideal de eletrodo nernstiana. Um procedimento mais exato é calibrar com dois padrões, designados S1 e S2, cujos valores de pH aproximam-se dos da solução desconhecida. Nesse caso, a definição operacional para o pH de uma solução desconhecida é

$$\frac{pH_{desconhecido} - pH_{S1}}{pH_{S2} - pH_{S1}} = \frac{E_{desconhecido} - E_{S1}}{E_{S2} - E_{S1}}$$

Usar dois tampões corrige para resposta não-ideal de eletrodos reais.

10. Circuitos para a construção de medidores de pH baratos são descritos por E. Vitz and T. A. Betts, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 412; D. L. Harris and D. C. Harris, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 563; M. R. Paris, D. J. Aymes, R. Poupon, and R. Gavasso, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 507; M. S. Caceci, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 935; e B. D. Warner, G. Boehme, and K. H. Pool, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 65.

11. W. F. Koch, G. Marinenko, and R. C. Paule, *J. Res. National Bureau of Standards* **1986**, *91*, 23.

12. Um eletrodo comercialmente disponível é projetado para minimizar os potenciais de junção induzidos pela troca da força iônica. A *junção de difusão livre* desse eletrodo é um tubo capilar de Teflon contendo um eletrólito que é periodicamente renovado pela injeção de eletrólito com uma seringa [A. Kopelove, S. Franklin, and G. M. Miller, *Am. Lab.* junho de 1989, p. 40].

13. O eletrodo de referência no eletrodo de combinação Ross é $Pt|I_2,I^-$. Acredita-se que esse eletrodo melhore a precisão e a exatidão em comparação com os eletrodos de pH convencionais [R. C. Metcalf, *Analyst* **1987**, *112*, 1573].

14. Para a história dos eletrodos íon-seletivos, veja M. S. Frant, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 159; J. Ruzicka, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 167; T. S. Light, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 171; e C. C. Young, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 177.

15. Para exemplos de desenvolvimento de eletrodos íons-seletivos para uso clínico, ver V. V. Cosofret, M. Erdösy, T. A. Johnson, R. P. Buck, R. B. Ash, and M. R. Neuman, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1647; M. Telting-Diaz, M. E. Collison, e M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 576; and M. E. Collison, G. V. Aebli, J. Petty, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2365.

16. A equação de Nicolsky-Eisenman (15-6) baseia-se em cargas iguais para os íons primário (A) e interferente (X) [E. Bakker, R. Meruva, E. Pretsch, and M. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3021] e uma resposta nernstiana (i.e., $\Delta E = (59/n)$ mV por variação de dez na atividade a 25°C). Se as cargas não são as mesmas, ou se a resposta para X não é nernstiana, então o "método do potencial emparelhado" deverá ser usado para se encontrar o coeficiente de seletividade [Y. Umezawa, K. Umezawa, and H. Sata, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 507]. No método do potencial emparelhado, o coeficiente de seletividade é definido como o quociente das concentrações [A]/[X] que fornecem a mesma variação de potencial quando adicionadas a uma solução inicial de referência com uma concentração inicial constante do íon primário. Considere um eletrodo íon-seletivo usado para medir ATP^{4-} (adenosina trifosfato). Quando o ATP^{4-} é adicionado a uma solução de referência de ATP^{4-} a $1,0 \times 10^{-5}$ M em $NaClO_4$ a 2,0 M para produzir a concentração de ATP^{4-} superior a $5,0 \times 10^{-5}$ M, o potencial varia de $-10,4$ mV. Para obter a mesma variação no potencial com uma solução de referência nova, foi preciso adicionar SO_4^{2-} a 0,027 M. O coeficiente de seletividade $k_{ATP^{4-},SO_4^{2-}}$ é portanto $\Delta[ATP^{4-}]/[SO_4^{2-}] = [(5,0 - 1,0) \times 10^{-5}]/[0,027] = 0,0015$. Os coeficientes de seletividade desse eletrodo para a adenosina difosfato são $k_{ATP^{4-},ADP^{3-}} = 0,035$ e para a adenosina monofosfato, $k_{ATP^{4-},AMP^{2-}} = 0,030$. Respostas não-nernstianas em alguns tipos de eletrodos íon-seletivos são uma conseqüência cinética mais de uma forte ligação do íon preferido do que de um efeito termodinâmico [E. Bakker, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1061].

17. A construção de eletrodos íon-seletivos de estado sólido baratos para experimentos em sala de aula é descrita por A. Palanivel and P. Riyazuddin, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 920 e W. S. Selig, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 80. Muitos ânions inorgânicos podem ser titulados com haletos de amônio quaternário usando eletrodos indicadores caseiros [W. S. Selig, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 141].

18. Eletrodos de base enzimática para penicilina e uréia para experimentos estudantis foram descritos por T. E. Mifflin, K.M. Andriano, and W. B. Robbins, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 638 e por T. L. Riechel, *J. Chem. Ed.* **1984**, *61*, 640. Eletrodos combinados com aplicações biológicas são descritos em uma revisão por J. D. Czaban, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 345A. Para uma revisão geral de biossensores, ver G. A. Rechnitz, *Chem. Eng. News*, 5 de setembro, **1988**, p. 24.

19. H. Wohltjen, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 87A; J. Janata and R. J. Huber, *Solid State Chemical Sensors* (New York: Academic Press, 1985).

20. *Resistividade*, ρ, é a medida de quanto uma substância retarda o fluxo da corrente elétrica quando um campo elétrico é aplicado: $J = E/\rho$, onde J é a densidade da corrente (fluxo de corrente através de uma unidade de seção transversal do material, ampères por metro quadrado) e E é o campo elétrico (V/m). As unidades de resistividade são V·m/A ou Ω·m, porque Ω = V/A, onde Ω = ohm. Condutores possuem resistividades próximas a 10^{-8} Ω·m; semicondutores possuem resistividade na faixa de 10^{-4} a 10^{7} Ω·m; e isoladores possuem resistividade na faixa de 10^{12} a 10^{20} Ω·m. A recíproca da resistividade é a *condutividade*. A resistividade não depende das dimensões da substância. A resistência, R, é relacionada à resistividade pela equação $R = \rho l/A$, onde l é o comprimento e A é a seção de área transversal da substância condutora.

21. C. Jiménez, I. Marqués, and J. Bartrolí, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3801.

22. J. H. Shin, H. J. Lee, C. Y. Kim, B. K. Oh, K. L. Rho, H. Nam, and G. S. Cha, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3166.

23. A. M. Nyamsi Hendji, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, A. A. Shul'ga, V. I. Strikha, L. I. Netchiporuk, A. P. Soldatkin, and W. B. Wlodarski, *Anal. Chem. Acta* **1993**, *281*, 3.

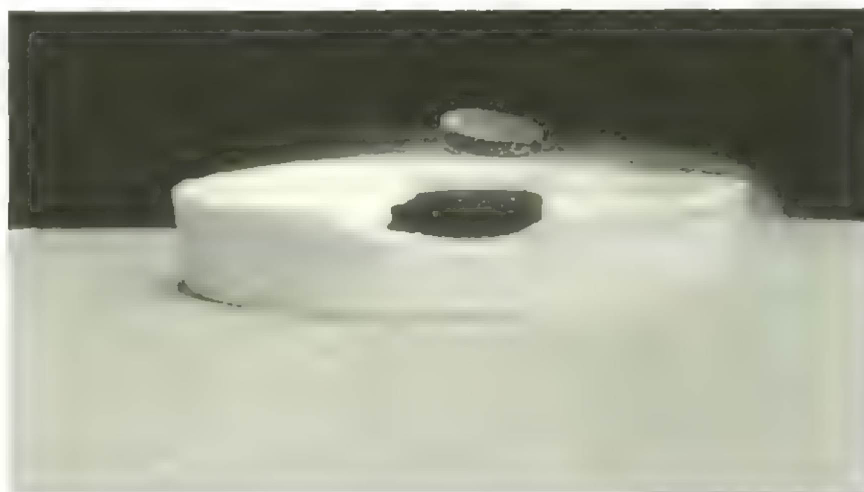
24. K. Izutsi, T. Nakamura, and S. Hiraoka, *Chem. Lett.* **1993**, 1843.

25. M. Umemoto, W. Tani, K. Kuwa, and Y. Ujihira, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 352A.

26. R. De Marco, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3202.

27. D. C. Jackman, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 853.

Análise Química de Supercondutores de Alta Temperatura



Um magneto permanente levita acima de um disco supercondutor resfriado em um poço de nitrogênio líquido. As titulações redox são cruciais na medição da composição química de um supercondutor. [Foto: Cortesia de D. Cornelius, Michelson Laboratory, com materiais de T. Vanderah.]

Supercondutores são materiais que perdem toda a sua resistência elétrica quando resfriados abaixo de uma temperatura crítica. Antes de 1987, todos os supercondutores conhecidos necessitavam de resfriamento a temperaturas próximas à do hélio líquido (4 K), um processo que é muito caro e impraticável para a grande maioria das aplicações. Em 1987, uma etapa gigantesca foi vencida quando foram descobertos os supercondutores de "alta temperatura" que conservam sua supercondutividade acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). A característica mais surpreendente de um supercondutor é a levitação magnética, que está apresentada aqui. Quando um campo magnético é aplicado a um supercondutor, a corrente circula na face externa do material de tal forma que o campo magnético aplicado é cancelado exatamente pelo campo magnético induzido, e o campo residual dentro da espécie é zero. A eliminação do campo magnético de um supercondutor é chamada de *efeito Meissner*.

Um protótipo de supercondutor de alta temperatura é o óxido de ítrio-bário-cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, no qual dois terços do cobre estão no estado de oxidação +2 e um terço ocorre no estado não-usual +3. Um outro exemplo é o $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_{8,295}$, no qual o estado de oxidação médio do cobre é +2,105 e o estado de oxidação médio do bismuto é +3,090 (que é formalmente uma mistura de Bi^{3+} e de Bi^{5+}). O método mais seguro de desembaraçar essas fórmulas complexas é através das titulações de oxidação-redução "por via úmida" descritas neste capítulo.

CAPÍTULO 16

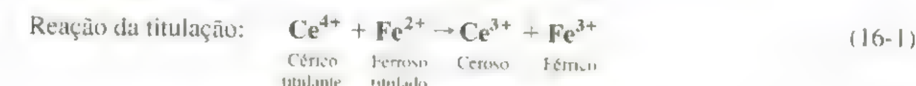
Titulações Redox

Uma **titulação redox** está baseada numa reação de oxidação-redução entre o titulado (constituinte em análise) e o titulante. Além disso, diversos constituintes comuns em química, biologia e ciências do meio ambiente e de materiais podem ser medidos pelas titulações redox, estados de oxidação exóticos de elementos em materiais pouco comuns como os supercondutores e materiais laser também são facilmente medidos pelas titulações redox. Por exemplo, o cromo adicionado a cristais laser para aumentar sua eficiência é comumente encontrado nos estados de oxidação +3 e +6, e também está sob o número de oxidação pouco comum +4. Uma titulação redox é uma boa maneira de desembaraçar a natureza dessa complexa mistura de íons cromo.

Este capítulo introduz a teoria das titulações redox e discute alguns reagentes comuns. Embora muitos dos agentes oxidantes listados na Tabela 16-1 possam ser utilizados como titulantes, poucos são padrões primários.[1] A maioria dos agentes redutores reage com o oxigênio e necessita de proteção em relação ao ar para serem usados como titulantes.

16-1 A Forma de uma Curva de Titulação Redox

Considere a titulação do ferro(II) com cério(IV) padrão, que pode ser monitorada potenciometricamente como se mostra na Fig. 16-1. A reação da titulação* é



Reação da titulação: $\mathbf{Ce^{4+}} + \mathbf{Fe^{2+}} \rightarrow \mathbf{Ce^{3+}} + \mathbf{Fe^{3+}}$ (16-1)

Cérico titulante, Ferroso titulado, Ceroso, Férrico

para a qual $K \approx 10^{16}$ em $HClO_4$ 1 M. Cada mol de íon cérico oxida 1 mol de íon ferroso rápida e quantitativamente. A reação da titulação forma uma mistura de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} e Fe^{3+} no bécher na Fig. 16-1.

Para acompanhar o curso da reação, um par de eletrodos é colocado dentro da mistura reacional. No *eletrodo de referência de calomelano*, a reação é



Semi-reação de referência: $2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$

No *eletrodo indicador de Pt*, existem *duas* reações que caminham para o equilíbrio:



Semi-reação do indicador: $\mathbf{Fe^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \mathbf{Fe^{2+}}$ $\quad E° = 0,767$ V (16-2)



Semi-reação do indicador: $\mathbf{Ce^{4+}} + e^- \rightleftharpoons \mathbf{Ce^{3+}}$ $\quad E° = 1,70$ V (16-3)

Os potenciais citados aqui são os potenciais formais que se aplicam em $HClO_4$ 1 M.

A reação da pilha pode ser descrita de duas formas:**



Reação da pilha: $2\mathbf{Fe^{3+}} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2\mathbf{Fe^{2+}} + Hg_2Cl_2(s)$ (16-4)



Reação da pilha: $2\mathbf{Ce^{4+}} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2\mathbf{Ce^{3+}} + Hg_2Cl_2(s)$ (16-5)

---

* A *reação da titulação* é $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$. Ela caminha para o final após cada adição de titulante. A constante de equilíbrio é $K = 10^{nE°/0,05916}$ a 25°C.

** A reação da titulação caminha para o final. As reações da pilha avançam numa proporção desprezível. O potenciômetro *mede* as concentrações das espécies existentes na solução mas não as *modifica*.

Tabela 16-1 Agentes oxidantes e redutores

Oxidantes		Redutores	
BiO_3^-	**Bismutato**	AsO_3^{3-}	Arsenito
BrO_3^-	**Bromato**		Ácido ascórbico (vitamina C)
Br_2	**Bromo**	BH_4^-	Boroidreto
Ce^{4+}	**Cérico**	Cr^{2+}	Cromoso
$CH_3-C_6H_4-SO_2NCl^-$	**Cloramina T**	$S_2O_4^{2-}$	Ditionito
Cl_2	**Cloro**	$Fe(CN)_6^{4-}$	Ferrocianeto
ClO_2	**Dióxido de cloro**	Fe^{2+}	Ferroso
$Cr_2O_7^{2-}$	**Dicromato**	N_2H_4	Hidrazina
H_2O_2	**Peróxido de hidrogênio**	$HO-C_6H_4-OH$	Hidroquinona
OCl^-	**Hipoclorito**	NH_2OH	Hidroxilamina
IO_3^-	**Iodato**	H_3PO_2	Ácido hipofosforoso
I_2	**Iodo**	Hg_2^{2+}	Mercuroso
$Pb(acetato)_4$	**Acetato de chumbo(IV)**		Retinol (vitamina A)
HNO_3	**Ácido nítrico**	Sn^{2+}	Estanoso
O	**Oxigênio atômico**	SO_3^{2-}	Sulfito
O_3	**Ozônio**	SO_2	Dióxido de enxofre
$HClO_4$	**Ácido perclórico**	$S_2O_3^{2-}$	Tiossulfato
IO_4^-	**Periodato**		α-tocoferol (vitamina E)
MnO_4^-	**Permanganato**		
$S_2O_8^{2-}$	**Peroxidissulfato**		

As reações da pilha não são idênticas às reações de titulação (16-1). O potenciômetro não tem nenhum interesse em como o Ce^{4+}, o Ce^{3+}, o Fe^{3+} e o Fe^{2+} apareceram dentro do bécher. O que interessa a ele é como os elétrons circulam do anodo para o catodo através do medidor. Se a solução alcança o equilíbrio, o potencial motriz das Reações 16-4 e 16-5 deve ser o mesmo. **Podemos descrever o potencial da pilha tanto com a Reação 16-4 quanto com a Reação 16-5, ou com ambas.**

Para reiterar, o quadro concreto da titulação é esse: Ce^{4+} é adicionado da bureta para criar uma mistura de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} e Fe^{2+} no bécher. Como a constante de equilíbrio para a Reação 16-1 é grande, a reação da titulação avança para o "final" após cada adição de Ce^{4+}. O potenciômetro mede o potencial dos elétrons do eletrodo de referência, através do medidor, e do eletrodo de Pt, ou seja, **o circuito mede o potencial para a redução do Fe^{3+} ou do Ce^{4+} na superfície da Pt através dos elétrons do par Hg | Hg_2Cl_2 presente no eletrodo de referência.**

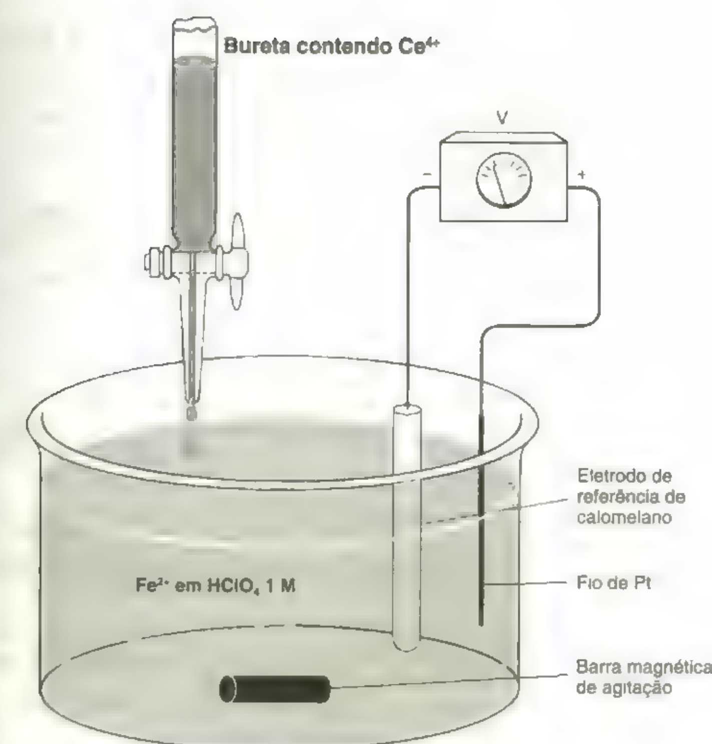


Fig. 16-1 Sistema para a titulação potenciométrica do Fe^{2+} com o Ce^{4+}.

A reação de titulação, por sua vez, é uma oxidação do Fe^{2+} e uma redução do Ce^{4+}. A reação de titulação produz uma certa mistura de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} e Fe^{2+}. O circuito mede o potencial para a redução do Ce^{4+} e do Fe^{3+} pelo Hg. **A reação de titulação caminha para o final. A reação da pilha é desprezível. A pilha é utilizada para medir as atividades, e não para modificá-las.**

Agora planejamos como calcular o potencial da pilha que mudará quando o Fe^{2+} for titulado com o Ce^{4+}. A curva de titulação possui três regiões.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Assim que cada alíquota de Ce^{4+} é adicionada, a reação de titulação 16-1 consome o Ce^{4+} e cria um número igual de moles de Ce^{3+} e de Fe^{3+}. Antes do ponto de equivalência, o excesso de Fe^{2+} que não reagiu permanece na solução. Portanto, podemos determinar as concentrações de Fe^{2+} e de Fe^{3+} sem nenhuma dificuldade. Por outro lado, não podemos encontrar a concentração de Ce^{4+} sem resolver um pequeno problema de equilíbrio. Como as quantidades de Fe^{2+} e de Fe^{3+} são conhecidas, é *conveniente* calcular o potencial da pilha utilizando a Reação 16-2 em vez da Reação 16-3.

Podemos usar ou a Reação 16-2 ou a Reação 16-3 para descrever o potencial da pilha em qualquer tempo. Entretanto, como conhecemos as concentrações de Fe^{2+} e de Fe^{3+}, é mais conveniente, por ora, usar a Reação 16-2.

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left[0{,}767 - 0{,}05916\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right] - 0{,}241$$

↑ Potencial formal para a redução do Fe^{3+} em solução de $HClO_4$ 1 M ↑ Potencial do eletrodo de calomelano saturado

$$E = 0{,}526 - 0{,}05916\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \quad (16\text{-}6)$$

E_+ é o potencial da semipilha conectada ao terminal positivo do potenciômetro na Fig. 16-1. E_- refere-se à semipilha conectada ao terminal negativo.

Um ponto especial é alcançado antes do ponto de equivalência. Quando o volume de titulante é a metade da quantidade necessária para se chegar ao ponto de equivalência ($V = \frac{1}{2}V_e$), as concentrações de Fe^{3+} e de Fe^{2+} serão

iguais. Nesse caso, o termo logarítmico é 0, e $E_+ = E°$ para o par $Fe^{3+} | Fe^{2+}$. *O ponto em que* $V = \frac{1}{2}V_e$ *é análogo ao ponto em que* $pH = pK_a$ *quando* $V = \frac{1}{2}V_e$ *está em uma titulação ácido-base.*

Região 2: No Ponto de Equivalência

Uma quantidade suficiente de Ce^{4+} foi adicionada para reagir com todo o Fe^{2+}. Praticamente todo o cério está na forma de Ce^{3+}, e praticamente todo o ferro está na forma de Fe^{3+}. Minúsculas quantidades de Ce^{4+} e de Fe^{2+} estão presentes no equilíbrio. Da estequiometria da Reação 16-1, podemos dizer que

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \tag{16-7}$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \tag{16-8}$$

Para compreender por que as Eqs. 16-7 e 16-8 são verdadeiras, imagine que *todo* o cério e ferro estão convertidos em Ce^{3+} e em Fe^{3+}. Como estamos no ponto de equivalência, $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$. Agora, a Reação 16-1 caminha para o equilíbrio.



$$Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ce^{4+} \qquad \text{(inverso da Reação 16-1)}$$

Se uma pequena parte do Fe^{3+} volta a ser Fe^{2+}, um número igual de moles de Ce^{4+} deve ser produzido. Então $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$.

Em qualquer momento, as Reações 16-2 e 16-3 estão, *as duas*, em equilíbrio no eletrodo Pt. No ponto de equivalência, é *conveniente* utilizar ambas as reações para descrever o potencial da pilha. As equações de Nernst para essas reações são

$$E_+ = 0{,}767 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \tag{16-9}$$

$$E_+ = 1{,}70 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) \tag{16-10}$$

É aqui onde paramos: cada equação anterior é uma autêntica relação algébrica. Nenhuma sozinha, porém, nos permite encontrar E_+ porque não sabemos exatamente quais as pequenas concentrações de Fe^{2+} e de Ce^{4+} que estão presentes. É possível resolver as quatro equações simultaneamente de 16-7 a 16-10, *somando* primeiro as Eqs. 16-9 e 16-10. A lógica e a beleza dessa manipulação algébrica logo se tornarão evidentes.

A adição das Eqs. 16-9 e 16-10 resulta em

$$2E_+ = 0{,}767 + 1{,}70 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)$$

$$= 2{,}46_7 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}\right)$$

Porém, como $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ e $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ no ponto de equivalência, a razão entre as concentrações no termo logarítmico é unitária. Portanto, o logaritmo é 0 e

$$2E_+ = 2{,}46_7 \text{ V} \Rightarrow E_+ = 1{,}23 \text{ V}$$

E_+ é a média dos potenciais-padrão para as duas semi-reações no eletrodo de Pt. O potencial da pilha é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = 1{,}23 - 0{,}241 = 0{,}99 \text{ V} \tag{16-11}$$

Nessa titulação em particular, o potencial no ponto de equivalência é independente das concentrações e dos volumes dos reagentes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Agora praticamente todos os átomos de ferro estão na forma de Fe^{3+}. O número de moles de Ce^{3+} é igual ao número de moles de Fe^{3+}, e existe um excesso conhecido de Ce^{4+} que não reagiu. Como conhecemos $[Ce^{3+}]$ e também $[Ce^{4+}]$, é *conveniente* utilizar a Reação 16-3 para descrever a química no eletrodo de Pt:*

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = \left[1{,}70 - 0{,}05916 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)\right] - 0{,}241 \tag{16-12}$$

* Após o ponto de equivalência, é conveniente usar a Reação 16-3 porque podemos facilmente calcular as concentrações de Ce^{3+} e Ce^{4+}. Não é conveniente usar a Reação 16-2, porque não conhecemos a concentração do Fe^{2+}, que foi "consumido".

No ponto especial em que $V = 2V_e$, $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$ e $E_+ = E°(Ce^{4+} | Ce^{3+}) = 1{,}70$ V.

Antes do ponto de equivalência, o potencial é completamente estabilizado próximo ao valor de $E = E_+ - E(\text{calomelano}) \approx E°(Fe^{3+} | Fe^{2+}) - 0{,}241 \text{ V} = 0{,}53$ V. Após o ponto de equivalência, os níveis do potencial se tornam mais próximos de $E \approx E°(Ce^{4+} | Ce^{3+}) - 0{,}241 \text{ V} = 1{,}46$ V. No ponto de equivalência, há um rápido aumento no potencial.

EXEMPLO Titulação Redox Potenciométrica

Suponha que titulamos 100,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,0500 M com uma solução de Ce^{4+} 0,100 M utilizando a pilha existente na Fig. 16-1. O ponto de equivalência ocorre quando $V_{Ce^{4+}} = 50{,}0$ mL, porque o Ce^{4+} tem o dobro da concentração do Fe^{2+}. Calcule o potencial da pilha em 36,0; 50,0; e em 63,0 mL.

SOLUÇÃO *Em 36,0 mL:* Isto é 36,0/50,0 do caminho para o ponto de equivalência. Portanto, 36,0/50,0 do ferro estão na forma de Fe^{3+}, e 14,0/50,0 está na forma de Fe^{2+}. Colocando o valor $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14{,}0/36{,}0$ na Eq. 16-6, temos $E = 0{,}550$ V.

Em 50,0 mL: A Eq. 16-11 nos diz que o potencial da pilha é 0,99 V, independentemente das concentrações dos reagentes para esse tipo de titulação.

Em 63,0 mL: Os primeiros 50,0 mL de cério foram convertidos em Ce^{3+}. Como foram adicionados 13,0 mL de excesso de Ce^{4+}, $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] = 50{,}0/13{,}0$ na Eq. 16-12, e $E = 1{,}424$ V.

A Forma das Curvas de Titulação Redox

Os cálculos descritos anteriormente nos levam a fazer a curva de titulação para a Reação 16-1 na Fig. 16-2, a qual mostra o potencial como uma função do volume de titulante adicionado. O ponto de equivalência é marcado por um rápido aumento do potencial. O valor calculado de E_+ em $\frac{1}{2}V_e$ é o potencial formal do par $Fe^{3+} | Fe^{2+}$, porque o quociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ é unitário nesse ponto. O potencial calculado em qualquer ponto dessa titulação depende somente da *razão* dos reagentes; suas *concentrações* não figuram em nenhum cálculo neste exemplo. Esperamos, portanto, que a curva na Fig. 16-2 seja independente da diluição. Devemos observar a mesma curva se ambos os reagentes forem diluídos por um fator de 10.*

O potencial no volume zero de titulante não pode ser calculado porque não sabemos quanto de Fe^{3+} está presente. Se $[Fe^{3+}] = 0$, o potencial calculado pela Eq. 16-9 deve ser $-\infty$. De fato, deve haver algum Fe^{3+} em cada reagente, ou como impureza ou resultante da oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio atmosférico. Em qualquer caso, o potencial nunca pode ser menor do que o necessário para reduzir o solvente ($H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$).

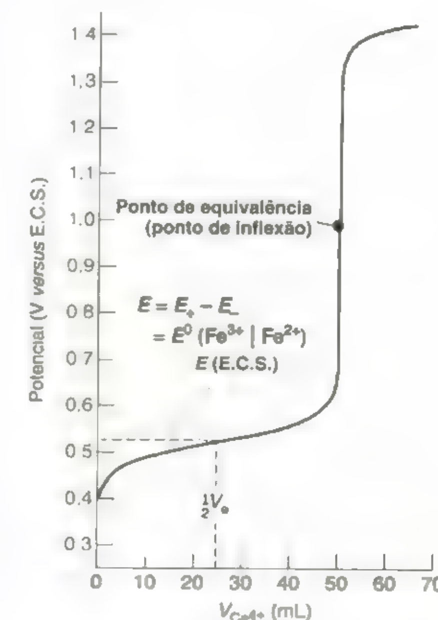


Fig. 16-2 Curva teórica para a titulação de 100,0 mL de solução de Fe^{2+} 0,0500 M com solução de Ce^{4+} 0,100 M em $HClO_4$ 1 M. Você não pode calcular o potencial para zero de titulante, mas você pode começar com um pequeno volume tal como $V_{Ce^{4+}} = 0{,}1$ mL.

* A forma da curva na Fig. 16-2 é essencialmente independente das concentrações do titulante e do titulado. A curva é simétrica próxima de V_e porque a estequiometria é 1:1.

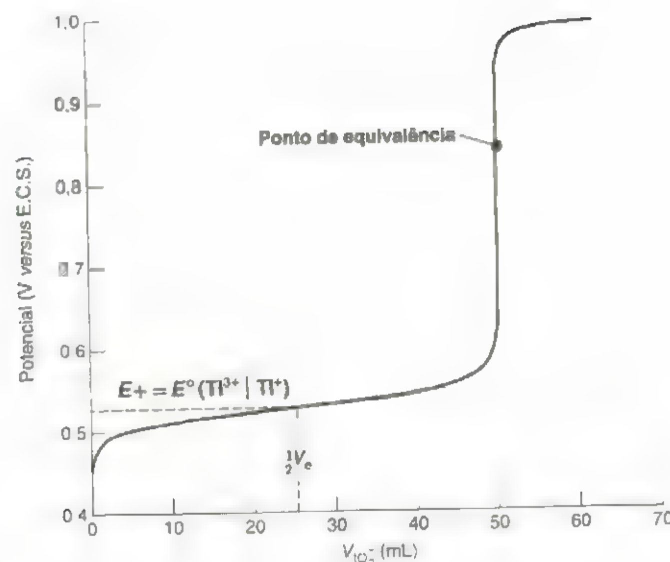


Fig. 16-3 Curva teórica para a titulação de 100,0 mL de solução 0,0100 M de Tl^+ com solução 0,0100 M de IO_3^- em HCl 1,00 M. O ponto de equivalência em 0,842 V não está no centro da curva. Quando a estequiometria da reação não é 1:1, a curva não é simétrica.

Para a Reação 16-1, a curva de titulação na Fig. 16-2 é simétrica próximo ao ponto de equivalência porque a estequiometria da reação é 1:1. A Fig. 16-3 mostra a curva calculada para a titulação do Tl^+ pelo IO_3^- em HCl 1,00 M.



$$IO_3^- + 2Tl^+ + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + 2Tl^{3+} + 3H_2O \qquad (16\text{-}13)$$

A curva *não é simétrica próximo ao ponto de equivalência* porque a estequiometria dos reagentes é 2:1, e não 1:1. Entretanto, a curva é tão íngreme próximo ao ponto de equivalência que erros desprezíveis são introduzidos se o centro da porção íngreme é tomado como o ponto final. A Demonstração 16-1 fornece um exemplo de uma curva de titulação assimétrica cuja forma também depende do pH do meio reacional.

A mudança no potencial próximo ao ponto de equivalência é menor na Fig. 16-3 do que na Fig. 16-2 porque os potenciais-padrão de redução das duas semi-reações são mais próximos entre si (e portanto a constante de equilíbrio para a reação da titulação é pequena) na Fig. 16-3 do que na Fig. 16-2. Na Fig. 16-3, as semi-reações seguintes diferem de 0,47 V. Na Fig. 16-2, as semi-reações 16-2 e 16-3 diferem de 0,93 V.



$$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O \qquad E° = 1,24\ V$$

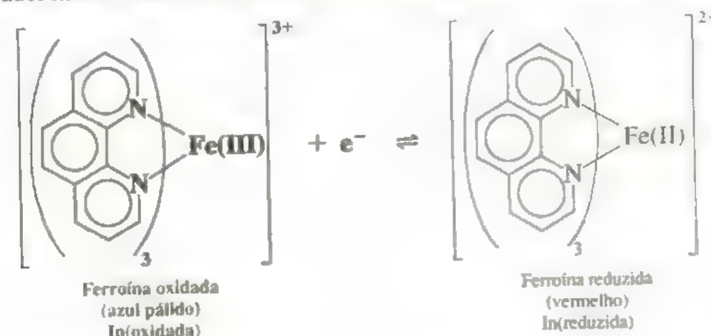


$$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+ \qquad E° = 0,77\ V$$

Resultados mais claros são alcançados com agentes oxidantes e redutores fortes. A mesma regra se aplica a titulações ácido-base onde titulações com ácidos fortes ou bases fortes* fornecem quebras acentuadas no ponto de equivalência.

16-2 Indicadores Redox

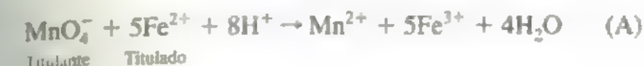
Um indicador pode ser utilizado para detectar o ponto final de uma titulação redox, exatamente como um indicador pode ser utilizado numa titulação ácido-base. Um **indicador redox** muda de cor quando passa de seu estado oxidado para seu estado reduzido. Um indicador muito comum é a ferroína, cuja cor muda de um azul-claro (quase incolor) para o vermelho.



* Você não escolhe um ácido fraco para titular uma base fraca porque a quebra em V_e não será muito grande.

Demonstração 16-1 Titulação Potenciométrica do Fe^{2+} com MnO_4^-

A reação do Fe^{2+} com $KMnO_4$ ilustra os princípios das titulações potenciométricas.



$$\underset{\text{Titulante}}{MnO_4^-} + \underset{\text{Titulado}}{5Fe^{2+}} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad (A)$$

Dissolva 0,60 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (PM 392,13; 1,5 mmol) em 400 mL de solução de H_2SO_4 1 M. Titule a solução com uma solução de $KMnO_4$ 0,02 M agitando bem (são necessários ~15 mL para se alcançar o ponto de equivalência), utilizando os eletrodos de platina e de calomelano com um medidor de pH como potenciômetro. O terminal de referência do medidor de pH é o terminal de entrada negativo. Antes de começar a titulação, calibre o medidor conectando os dois terminais de entrada diretamente com um fio e fixando a escala de milivolt do medidor em 0.

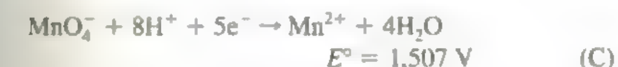
A demonstração é muito mais significativa se você calcular alguns pontos na curva de titulação teórica antes de realizar o experimento. Então compare os resultados teórico e experimental. Note também a coincidência dos pontos finais potenciométrico e visual.

Questão O permanganato de potássio é púrpura, e todas as outras espécies nessa titulação são incolores (ou muito pouco coloridas). Qual mudança de cor é esperada no ponto de equivalência?

Para calcular os pontos na curva de titulação teórica, usamos as seguintes semi-reações:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0,68\ V \text{ em } H_2SO_4 \text{ 1 M} \qquad (B)$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E° = 1,507\ V \qquad (C)$$

Antes do ponto de equivalência, os cálculos são similares aos da Seção 16-1 para a titulação do Fe^{2+} pelo Ce^{4+}, porém usando $E° = 0,68$ V. Após o ponto de equivalência, você pode encontrar o potencial usando a Reação C. Por exemplo, suponha que você titule 0,400 L de uma solução de Fe^{2+} a 3,75 mM com uma solução de $KMnO_4$ a 0,0200 M. Da estequiometria da Reação A, o ponto de equivalência é V_e = 15,0 mL. Quando você tiver adicionado 17,0 mL de $KMnO_4$, as concentrações das espécies na Reação C são $[Mn^{2+}]$ = 0,719 mM, $[MnO_4^-]$ = 0,0959 mM e $[H^+]$ = 0,959 mM. O potencial da pilha é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano})$$
$$= \left[1,507 - \frac{0,05916}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right] - 0,241$$
$$= \left[1,507 - \frac{0,05916}{5}\log\left(\frac{7,19 \times 10^{-4}}{(9,59 \times 10^{-5})(0,959)^8}\right)\right] - 0,241 = 1,254\ V$$

Para calcular o potencial no ponto de equivalência, somamos as equações de Nernst para as Reações B e C, como fizemos para as reações do cério e do ferro na Seção 16-1. Antes de fazê-lo, entretanto, multiplique a equação do permanganato por 5 para que possamos adicionar os termos logarítmicos:

$$E_+ = 0,68 - 0,05916\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$5E_+ = 5\left[1,507 - \frac{0,05916}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right]$$

Agora podemos somar as duas equações para obter

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916\log\left(\frac{[Mn^{2+}][Fe^{2+}]}{[MnO_4^-][Fe^{3+}][H^+]^8}\right) \qquad (D)$$

Porém a estequiometria da reação A da titulação nos diz que no ponto de equivalência $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$ e $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$. Substituir esses valores na Equação D fornece

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916\log\left(\frac{[Mn^{2+}](5[MnO_4^-])}{[MnO_4^-](5[Mn^{2+}])[H^+]^8}\right)$$
$$= 8,215 - 0,05916\log\left(\frac{1}{[H^+]^8}\right) \qquad (E)$$

Inserindo a concentração de $[H^+]$, a qual é (400/415)(1,00 M) = 0,964 M, encontramos

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916\log\left(\frac{1}{(0,964)^8}\right) \Rightarrow E_+ = 1,368\ V$$

O potencial previsto em V_e é $E = E_+ - E(\text{calomelano})$ = 1,368 − 0,241 = 1,127 V.

Para prever a faixa de potencial na qual ocorrerá a mudança da cor do indicador, primeiro escrevemos a equação de Nernst para o indicador.

$$\textbf{In(oxidado)} + ne^- \rightleftharpoons \text{In(reduzido)}$$

$$E = E° - \frac{0,05916}{n}\log\left(\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\textbf{In(oxidado)}]}\right) \qquad (16\text{-}14)$$

Assim como nos indicadores ácido-base, a cor de In(reduzido) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\textbf{In(oxidado)}]} \geq \frac{10}{1}$$

Tabela 16-2 Indicadores redox

Indicador	Cor: Oxidada	Cor: Reduzida	E°
Fenossafranina	Vermelho	Incolor	0,28
Índigo tetrassulfonato	Azul	Incolor	0,36
Azul-de-metileno	Azul	Incolor	0,53
Difenilamina	Violeta	Incolor	0,75
4'-etóxi-2,4-diaminoazobenzeno	Amarelo	Vermelho	0,76
Ácido difenilamina sulfônico	Vermelho-violeta	Incolor	0,85
Ácido difenilbenzidina sulfônico	Violeta	Incolor	0,87
Tris(2,2'-bipiridina) de ferro	Azul pálido	Vermelho	1,120
Tris(1,10-fenantrolina) de ferro (ferroína)	Azul pálido	Vermelho	1,147
Tris(5-nitro-1,10-fenantrolina) de ferro	Azul pálido	Vermelho-violeta	1,25
Tris(2,2'-bipiridina) de rutênio	Azul pálido	Amarelo	1,29

e a cor de In(oxidado) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\textbf{In(oxidado)}]} \leq \frac{1}{10}$$

Colocar esses quocientes dentro da Eq. 16-14 nos diz que a mudança de cor ocorrerá na faixa

$$E = \left(E^\circ \pm \frac{0{,}05916}{n}\right) \text{volts}$$

Um indicador redox muda de cor sobre uma faixa de $\pm(59/n)$ mV, concentrado em E° para o indicador.

Para a ferroína, com $E^\circ = 1{,}147$ V (Tabela 16-2), esperamos que a mudança de cor ocorra na faixa aproximada de 1,088 V a 1,206 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Se ao contrário for utilizado como referência um eletrodo saturado de calomelano, a faixa de transição do indicador será

$$\begin{pmatrix}\text{Faixa de transição do} \\ \text{indicador } \textit{versus} \text{ eletrodo} \\ \text{de calomelano (E.C.S.)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Faixa de transição} \\ \textit{versus} \text{ eletrodo padrão} \\ \text{de hidrogênio (E.P.H.)}\end{pmatrix} - E(\text{calomelano}) \qquad (16\text{-}15)$$
$$= (1{,}88 \text{ a } 1{,}206) - (0{,}241)$$
$$= 0{,}847 \text{ a } 0{,}965 \text{ V } (\textit{versus} \text{ E.C.S.})$$

A ferroína pode, portanto, ser um indicador útil para as titulações nas Figs. 16-2 e 16-3. A faixa de transição do indicador pode se sobrepor à parte íngreme da curva de titulação.

Quanto maior for a diferença no potencial-padrão entre o titulante e o titulado, mais acentuada a mudança de direção presente na curva de titulação no ponto de equivalência. Uma titulação redox geralmente é exeqüível se a diferença entre o titulado e o titulante for $\gtrsim 0{,}2$ V. Todavia, o ponto final de cada titulação não é muito acentuado e é mais bem detectado potenciometricamente. Se a diferença nos potenciais formais é $\gtrsim 0{,}4$ V, então um indicador redox geralmente apresenta um ponto final satisfatório.

O Complexo Goma de Amido-Iodo

Numerosos procedimentos analíticos estão baseados em titulações envolvendo o iodo. A goma de amido é o indicador escolhido para esses procedimentos porque forma um complexo azul intenso com o iodo. A goma de amido não é um indicador redox porque é específica à presença de I_2 e não a uma modificação do potencial redox.

A fração ativa da goma de amido é a amilose, um polímero do açúcar α-D-glicose, com o seu monômero mostrado na Fig. 16-4. O polímero existe como uma hélice em espiral à qual pequenas moléculas podem se ajustar. Na presença da goma de amido e de I^-, as moléculas do iodo formam cadeias de I_6 que ocupam o centro da hélice da amilose (Fig. 16-5).



I··I··I··I··I··I

A cor azul escura da goma de amido-iodo surge da absorção visível pela ligação da cadeia de I_6 dentro da hélice.



A goma de amido é facilmente biodegradável, por isso ou deve ser recentemente dissolvida ou a solução deve conter um preservativo, como o HgI_2 (~1 mg/100mL) ou o timol. Um produto da hidrólise da goma de amido é a glicose, que é um agente redutor. Uma solução parcialmente hidrolisada de amido pode ser uma fonte de erros em uma titulação redox.

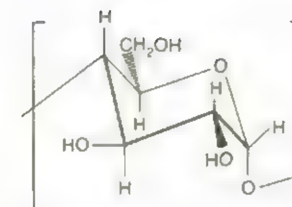


Fig. 16-4 Estrutura da unidade de repetição da amilose.

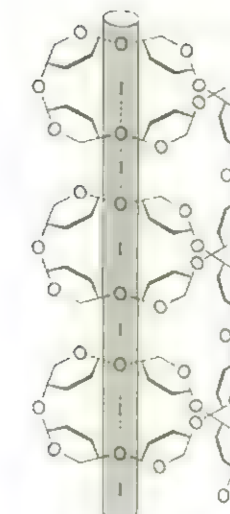


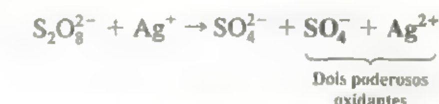
Fig. 16-5 Estrutura esquemática do complexo goma de amido-iodo. A cadeia da amilose forma uma hélice em torno das unidades I_6. [Adaptado de H. Davis, W. Skrzypek, and A. Khan, *J. Polymer Sci.*, **1994**, *A32*, 2267.]

16-3 Ajuste do Estado de Oxidação do Titulado

Por vezes é necessário ajustar o estado de oxidação do titulado antes da titulação. Por exemplo, o Mn^{2+} pode ser **pré-oxidado** a MnO_4^- e então titulado com um padrão de Fe^{2+}. O pré-ajustamento deve ser quantitativo, e você deve remover ou destruir o excesso do reagente de pré-ajustamento.

Pré-oxidação

Diversos agentes oxidantes potentes podem ser facilmente removidos após a pré-oxidação. O *peroxidissulfato* ($S_2O_8^{2-}$, também chamado de *persulfato*) é um oxidante forte que necessita de Ag^+ como catalisador.



$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \rightarrow SO_4^{2-} + \underbrace{\mathbf{SO_4^- + Ag^{2+}}}_{\text{Dois poderosos oxidantes}}$$

O excesso de reagente é destruído pela ebulição da solução após a oxidação do titulado se completar.



$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\text{ebulição}} 4SO_4^{2-} + O_2 + 4H^+$$

A mistura de $S_2O_8^{2-}$ e de Ag^+ é capaz de oxidar o Mn^{2+} a MnO_4^-, Ce^{3+} a Ce^{4+}, Cr^{3+} a $Cr_2O_7^{2-}$ e VO^{2+} a VO_2^+.

O *óxido de prata(II)* (AgO) é dissolvido em ácidos minerais concentrados formando Ag^{2+}, com potência oxidante similar à combinação de $S_2O_8^{2-}$ e Ag^+. O excesso de Ag^{2+} pode ser removido por ebulição:



$$4Ag^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{\text{ebulição}} 4Ag^+ + O_2 + 4H^+$$

O *bismutato de sódio* sólido ($NaBiO_3$) tem uma força oxidante similar à do Ag^{2+} e do $S_2O_8^{2-}$. O excesso do oxidante sólido é removido por filtração.

O *peróxido de hidrogênio* é um bom oxidante em solução básica. Ele pode transformar o Co^{2+} em Co^{3+}, Fe^{2+} em Fe^{3+}, e o Mn^{2+} em MnO_2. Em solução ácida, ele pode *reduzir* o $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} e o MnO_4^- a Mn^{2+}. O excesso de H_2O_2 se **desproporciona*** espontaneamente em água em ebulição.



$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{ebulição}} O_2 + 2H_2O$$

Desafio Escreva uma semi-reação na qual o H_2O_2 se comporta como um oxidante e uma semi-reação em que ele se comporta como um redutor.

* No *desproporcionamento*, um reagente é convertido em produtos com estados de oxidação alto e baixo. O composto oxida e reduz *a si mesmo*.

Pré-redução

O *cloreto estanoso* ($SnCl_2$) pode ser utilizado para pré-reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} em HCl a quente. O excesso de redutor é destruído pela adição de excesso de $HgCl_2$.

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$$

O Fe^{2+} é então titulado com um oxidante.

O *cloreto cromoso* é um redutor potente algumas vezes utilizado para **pré-reduzir** o constituinte em análise a um estado de oxidação mais baixo. O excesso de Cr^{2+} é oxidado pelo oxigênio atmosférico. O *dióxido de enxofre* e o *sulfeto de hidrogênio* são agentes redutores médios que podem ser expulsos pela ebulição em solução ácida após a redução estar completa.

Uma importante técnica de pré-redução utiliza uma coluna empacotada com um agente redutor sólido. A Fig. 16-6 mostra o *redutor de Jones*, que contém zinco revestido com zinco *amalgamado*. Uma **amálgama** é uma solução de alguma coisa em mercúrio. A amálgama é preparada pela mistura de zinco granulado com solução aquosa a 2% em peso de $HgCl_2$ por 10 minutos e então lavado com água. Podemos reduzir uma amostra de Fe^{3+} a Fe^{2+} passando-a por um redutor de Jones e utilizando solução de H_2SO_4 1 M como solvente. Lave bem a coluna com água e titule as águas combinadas com solução-padrão de MnO_4^-, Ce^{4+} ou $Cr_2O_7^{2-}$. Faça uma determinação em branco com uma solução passada pelo redutor da mesma forma que na amostra desconhecida.

Solução do constituinte em análise
Redutor sólido
Disco de vidro sinterizado
Constituinte em análise reduzido

Fig. 16-6 Uma coluna preenchida com um reagente sólido utilizada para a pré-redução do constituinte (titulado) é chamada de um *redutor*. Freqüentemente o constituinte é puxado por sucção.

A maioria dos titulados reduzidos é reoxidada pelo oxigênio atmosférico. A fim de evitar a oxidação, o titulado reduzido pode ser coletado em uma solução ácida de Fe^{3+}. O íon férrico é reduzido a Fe^{2+}, que é estável em ácido. O Fe^{2+} é, então, titulado com um oxidante. Dessa forma, elementos como Cr, Ti, V e Mo podem ser analisados indiretamente.

O zinco é um agente redutor tão potente, que o redutor de Jones não é muito seletivo.

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\circ = -0{,}764\ V$$

O *redutor de Walden*, coberto com Ag sólida e HCl 1 M, é mais seletivo. O potencial de redução para Ag|AgCl (0,222 V) é suficientemente grande de modo que espécies como Cr^{3+} e TiO^{2+} não são reduzidas e, portanto, não interferem na análise de um metal como o Fe^{3+}. Outro redutor seletivo utiliza Cd metálico granulado. Na determinação dos níveis de óxidos de nitrogênio para o monitoramento de poluição atmosférica,[7] os gases são convertidos primeiro a NO_3^-, que não é fácil de ser analisado. A passagem do nitrato por uma coluna preenchida com cádmio reduz o NO_3^- a NO_2^-, para o qual está disponível uma análise espectrofotométrica conveniente.

16-4 Oxidação com o Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio ($KMnO_4$) é um forte agente oxidante com uma cor violeta intensa. Em soluções fortemente ácidas (pH ≤ 1), ele é reduzido a Mn^{2+} incolor.

$$\underset{\text{Permanganato}}{\mathbf{MnO_4^-}} + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Manganoso}}{Mn^{2+}} + 4H_2O \qquad E^\circ = 1{,}507\ V$$

Em solução alcalina ou neutra, o produto é o sólido marrom, MnO_2.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Dióxido de manganês}}{MnO_2(s)} + 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}692\ V$$

Em solução fortemente alcalina (NaOH 2 M), o íon manganato, verde, é produzido.

$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Manganato}}{MnO_4^{2-}} \qquad E^\circ = 0{,}56\ V$$

Titulações representativas do permanganato estão listadas na Tabela 16-3. Para titulações em solução fortemente ácida, o $KMnO_4$ serve como seu próprio indicador, porque o produto, Mn^{2+}, é incolor (veja Prancha 8, encarte em

Tabela 16-3 Aplicações analíticas das titulações do permanganato

Espécies analisadas	Reação de oxidação	Comentários
Fe^{2+}	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	O Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} com Sn^{2+} ou um redutor de Jones. A titulação é executada em H_2SO_4 1 M ou em HCl 1 M contendo Mn^{2+}, H_3PO_4 e H_2SO_4. O Mn^{2+} inibe a oxidação do Cl^- pelo MnO_4. O H_3PO_4 complexa o Fe^{3+} para evitar a formação do complexo de cloreto-Fe^{3+} amarelo.
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Adição de 95% de titulante a 25°C e finalização da titulação a 55°-60°C.
Br^-	$Br^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(g) + e^-$	Titular em H_2SO_4 2 M em ebulição para remover $Br_2(g)$.
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e$	Titular em H_2SO_4 1 M.
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Adicionar excesso de $KMnO_4$ padrão e titular por retorno após 15 minutos a 40°C com Fe^{2+}.
As^{3+}	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titular em HCl 1 M com KI ou ICl como catalisador.
Sb^{3+}	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titular em HCl 2M.
Mo^{3+}	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2-} + 4H^+ + 3e$	Reduzir o Mo com um redutor de Jones e adicionar o Mo^{3+} em excesso de Fe^{3+} em H_2SO_4 1 M. Titular o Fe^{2+} formado.
W^{3+}	$W^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons WO_2^{2+} + 4H^+ + 3e$	Reduzir o W com Pb(Hg) a 50°C e titular com HCl 1 M.
U^{4+}	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Reduzir o U a U^{3+} com um redutor de Jones. Expor ao ar para produzir U^{4+}, que é titulado em H_2SO_4 1 M.
Ti^{3+}	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Reduzir o Ti a Ti^{3+} com um redutor de Jones e adicionar o Ti^{3+} em excesso de Fe^{3+} em H_2SO_4 1 M. Titular o Fe^{2+} que é formado.
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}, BiO^+, Ag^+	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Precipitar o oxalato do metal. Dissolver em ácido e titular o $H_2C_2O_4$.
K^+	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3 + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e$	Precipitar o cobaltinitrito de potássio e sódio. Dissolver em ácido e titular. O Co^{3+} *é reduzido* a Co^{2+}, e o HNO_2 é oxidado a NO_3^-.
Na^+	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Precipitar $NaZn(UO_2)_3(acetato)_9$. Dissolver em ácido, reduzir o UO_2^{2+} (como acima) e titular.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2HSO_4$	O peroxidissulfato é adicionado para exceder o padrão de Fe^{2+} contendo H_3PO_4. O Fe^{2+} que não reagiu é titulado com MnO_4.
PO_4^{3-}	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 4H^+ + 3e$	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ é precipitado e dissolvido em H_2SO_4. O Mo(VI) é reduzido (como acima) e titulado.

cores). O ponto final é tomado como a primeira aparição persistente do rosa-pálido do MnO_4^-. Se o titulante estiver muito diluído, um indicador como a ferroína pode ser utilizado.



Preparação e Padronização

O permanganato de potássio não é um padrão primário, pois traços de MnO_2 estão invariavelmente presentes. Além disso, a água destilada geralmente contém impurezas orgânicas suficientes para reduzir algum MnO_4^- recém-dissolvido a MnO_2. Para preparar uma solução estoque 0,02 M, dissolva $KMnO_4$ em água destilada, aqueça à ebulição por uma hora para acelerar a reação entre o MnO_4^- e as impurezas orgânicas e filtre a mistura resultante em um filtro de vidro sinterizado limpo para remover o MnO_2 precipitado. Não utilize papel de filtro (matéria orgânica!) para a filtração. Armazene o reagente em um frasco de vidro escuro. O $KMnO_4$ aquoso é instável em virtude da reação



$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2 + 4OH^-$$

que é lenta na ausência de MnO_2, Mn^{2+}, calor, luz, ácidos e bases. O permanganato deve ser padronizado freqüentemente para um trabalho mais preciso. Prepare e padronize soluções recém-diluídas a partir da solução estoque 0,02 M, utilizando água destilada do $KMnO_4$ alcalino.

O permanganato de potássio pode ser padronizado pela titulação do oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) ou por um fio de ferro eletrolítico puro. Dissolva oxalato de sódio seco (105°C, 2h) (disponível na forma pura de 99,9-99,95%) em solução de H_2SO_4 1 M e trate com 90-95% da solução de $KMnO_4$ requerido à temperatura ambiente. Então aqueça a solução a 55-60°C e complete a titulação com a adição lenta de $KMnO_4$. Um valor em branco é subtraído para calcular a quantidade de titulante (geralmente uma gota) necessária para impor uma cor rósea à solução.



$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Se um fio de Fe puro é utilizado como um padrão, dissolva-o em solução de H_2SO_4 1,5 M a quente em atmosfera de nitrogênio. O produto é o Fe^{2+}, e a solução resfriada pode ser utilizada para padronizar o $KMnO_4$ (ou outros oxidantes) sem nenhuma precaução especial. A adição de 5 mL de ácido fosfórico 86% pp por 100 mL de solução mascara a cor amarela do Fe^{3+} e torna o ponto final mais fácil de ser visto. O sulfato ferroso amoniacal, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, e o sulfato ferroso etilenodiamônio, $Fe(H_3NCH_2CH_2NH_3)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, são suficientemente puros para serem utilizados como padrão para diversos propósitos.

16-5 Oxidação com Ce^{4+}

A redução do Ce^{4+} a Ce^{3+} ocorre nitidamente em soluções ácidas. O íon aquoso, $Ce(H_2O)_n^{4+}$, provavelmente não existe em nenhuma dessas soluções, porque o íon cério(IV) se liga a ânions (ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) muito fortemente. A variação do potencial formal do Ce^{4+} Ce^{3+} com o meio é indicativa dessas interações:



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{Potencial formal} \begin{cases} 1{,}70 \text{ V em } HClO_4 \text{ 1 F} \\ 1{,}61 \text{ V em } HNO_3 \text{ 1 F} \\ 1{,}47 \text{ V em HCl 1 F} \\ 1{,}44 \text{ V em } H_2SO_4 \text{ 1 F} \end{cases}$$

A variação do potencial formal significa que diferentes espécies de cério estão presentes em cada solvente.

O Ce^{4+} é amarelo e o Ce^{3+} é incolor, porém a mudança de cor não é suficientemente distinta para o cério ser seu próprio indicador. A ferroína e outros indicadores de fenantrolina substituída (Tabela 16-2) são mais apropriados para as titulações com o Ce^{4+}.

O Ce^{4+} pode ser utilizado no lugar de $KMnO_4$ na maioria dos procedimentos. Além disso, o íon cérico encontra aplicações nas análises de diversos compostos orgânicos. Na reação oscilante presente na Demonstração 15-1, o Ce^{4+} oxida o ácido malônico a CO_2 e ácido fórmico:



$$\underset{\text{Ácido malônico}}{CH_2(CO_2H)_2} + 2H_2O + 6Ce^{4+} \rightarrow 2CO_2 + \underset{\text{Ácido fórmico}}{HCO_2H} + 6Ce^{3+} + 6H^+$$

Essa reação pode ser utilizada para a análise quantitativa do ácido malônico aquecendo uma amostra em $HClO_4$ 4 M com excesso do padrão de Ce^{4+} e titulando por retorno o Ce^{4+} que não reagiu com Fe^{2+}. Procedimentos análogos estão disponíveis para muitos álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.



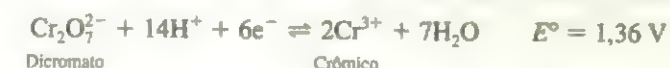
Preparação e Padronização

O padrão primário hexanitratocerato(IV) de amônio, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, pode ser dissolvido em H_2SO_4 1 M e utilizado diretamente. Embora a força oxidante do Ce^{4+} seja maior em $HClO_4$ ou em HNO_3, essas soluções suportam uma decomposição fotoquímica lenta com concomitante oxidação da água. O Ce^{4+} em H_2SO_4 é indefinidamente estável.

As soluções em HCl são instáveis porque o Cl^- é oxidado a Cl_2. As soluções de Ce^{4+} em ácido sulfúrico podem ser utilizadas para as titulações de amostras desconhecidas em HCl porque a reação com o titulado é rápida, enquanto a reação com o Cl^- é lenta. Sais mais baratos, incluindo $Ce(HSO_4)_4$, $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ e $CeO_2 \cdot xH_2O$ (também chamado de $Ce(OH)_4$), são adequados para a preparação de titulantes que são subseqüentemente padronizados com $Na_2C_2O_4$ ou Fe como se descreveu para o MnO_4^-.

16-6 Oxidação com Dicromato de Potássio

Em solução ácida, o íon dicromato, laranja, é um poderoso oxidante que é reduzido a íon crômico.



$$\underset{\text{Dicromato}}{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Crômico}}{2Cr^{3+}} + 7H_2O \qquad E° = 1{,}36 \text{ V}$$

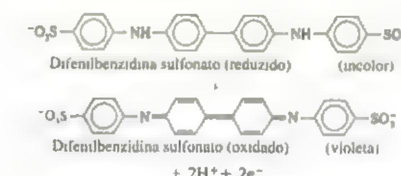
Em HCl 1 M, o potencial formal é cerca de 1,00 V, e em H_2SO_4 2 M, é de 1,11 V; logo, o dicromato é um agente oxidante menos potente que o MnO_4^- ou o Ce^{4+}. Em solução básica, o $Cr_2O_7^{2-}$ é convertido ao íon cromato (CrO_4^{2-}), amarelo, cujo poder oxidante é nulo:



$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3\,(s,\text{hidratado}) + 5OH^- \qquad E° = -0{,}12 \text{ V}$$

O rejeito de cromo(VI) é tóxico e não deve ser jogado diretamente no esgoto. Veja o Boxe 2-1.

O dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, possui muitas vantagens: é puro o bastante para ser um padrão primário, suas soluções são estáveis, e é barato. Como o $Cr_2O_7^{2-}$ é laranja e os complexos de Cr^{3+} se situam na faixa entre o verde e o violeta, os indicadores com mudanças de cores distintas, tais como o ácido difenilamina sulfônico ou o ácido difenilbenzidina sulfônico, devem ser utilizados para se encontrar o ponto final do dicromato. A reação também pode ser monitorada com eletrodos de Pt e de calomelano.

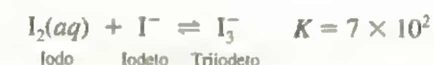


Como o dicromato de potássio não é um oxidante tão forte quanto o $KMnO_4$ ou o Ce^{4+}, ele não é muito utilizado. É empregado principalmente para a determinação de Fe^{2+} e, indiretamente, para diversas espécies que oxidarão o Fe^{2+} a Fe^{3+}. Para análises indiretas, a amostra desconhecida é tratada com um excesso medido de Fe^{2+}, e o Fe^{2+} que não reagiu é titulado com $K_2Cr_2O_7$. Entre as espécies que podem ser analisadas dessa forma estão ClO_3^-, NO_3^-, MnO_4^- e os peróxidos orgânicos. O Boxe 16-1 descreve a utilização do dicromato em análises de poluição de água.

16-7 Métodos Envolvendo o Iodeto

Quando um constituinte em análise redutor é titulado diretamente com o iodo (para produzir I^-), o método é chamado de *iodimetria*. Na *iodometria*,* um constituinte em análise oxidante é adicionado ao I^- em excesso para produzir iodeto, que é então titulado com solução-padrão de tiossulfato.

O iodo molecular é apenas levemente dissolvido em água ($1{,}3 \times 10^{-3}$ M a 20°C), mas sua solubilidade é aumentada pela complexação com o iodeto.



$$\underset{\text{Iodo}}{I_2(aq)} + \underset{\text{Iodeto}}{I^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Triiodeto}}{I_3^-} \qquad K = 7 \times 10^2$$



Uma típica solução 0,05 M de I_3^- para titulações é preparada pela dissolução de 0,12 mol de KI mais 0,05 mol de I_2 em 1 L de água. Quando nos referimos à utilização do iodo como titulante, quase sempre queremos dizer que estamos usando uma solução de I_2 mais excesso de I^-.

A Utilização da Goma de Amido como Indicador

Como descrito na Seção 16-2, a goma de amido é utilizada como indicador para o iodo. Numa solução sem nenhuma outra espécie colorida, é possível ver a cor de uma solução ~5 μM de I_3^-. Com goma de amido, o limite de detecção é ampliado por um fator de 10.

* Iodimetria: titulação *com* o iodo. Iodometria: titulação *do* iodo produzido por uma reação química.

Boxe 16-1 Análise de Carbono Ambiental e Demanda de Oxigênio

Os rejeitos industriais são parcialmente caracterizados e regulados com base em seus teores de carbono ou demanda de oxigênio. O *carbono total* (CT) é definido pela quantidade de CO_2 produzido quando uma amostra é completamente oxidada:

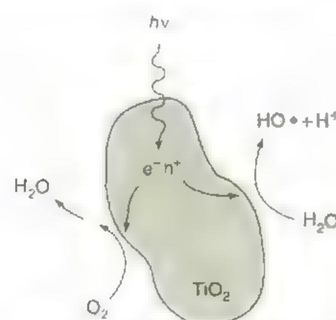


$$\text{Análise de carbono total:} \quad \text{todo carbono} \xrightarrow[\text{catalisador}]{O_2/900°C} CO_2$$

O carbono total inclui matéria orgânica dissolvida (chamada de *carbono orgânico total*, COT) e CO_3^{2-} e HCO_3^- dissolvidos (chamado de *carbono inorgânico*, CI). Por definição, CT = COT + CI.

Para distinguir COT de CI, o pH de uma amostra recém-preparada é diminuído para abaixo de 2 para converter CO_3^{2-} e HCO_3^- em CO_2, que é purgado da solução com N_2 antes da análise de combustão. Como o CI foi removido, esse procedimento significa apenas a medida do COT. O teor de CI é a diferença entre os dois experimentos. O COT é amplamente utilizado para determinar o cumprimento das leis de descarga.

Um instrumento comercial mede o COT pela oxidação térmica mostrada a seguir. Uma amostra típica de 20 μL de água é analisada em 3 minutos, utilizando a absorção do infravermelho para medir o CO_2. Outro instrumento oxida a matéria orgânica irradiando uma suspensão de catalisador sólido de TiO_2 (0,2 g/L) em água em pH 3,5 com luz ultravioleta. A luz cria um par elétron-buraco eletrônico (Seção 15-7) no TiO_2. Os



buracos eletrônicos oxidam H_2O a radical hidroxil (HO·), um poderoso oxidante que converte carbono orgânico em CO_2, que é medido pela condutividade elétrica do ácido carbônico. O limite de detecção do COT é de 50 ngC/mL (50 ppb) para um volume de amostra de 10 mL.[3]

A *demanda total de oxigênio* (DTO) nos indica a quantidade de O_2 necessária para a combustão completa de agentes poluidores em um rejeito. Um volume de N_2 contendo uma quantidade conhecida de O_2 é misturado com a amostra e é feita a combustão completa. O O_2 remanescente é medido por um sensor potenciométrico (Boxe 18-3). Essa medida é sensível aos estados de oxidação das espécies no rejeito. Por exemplo, a uréia consome cinco vezes mais O_2 do que o ácido fórmico. Espécies como a NH_3 e o H_2S também contribuem para a DTO.

Os poluentes podem ser oxidados por refluxo com dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). A *demanda química de oxigênio* (DQO) é definida como o O_2 que é quimicamente equivalente ao $Cr_2O_7^{2-}$ consumido nesse processo. Cada $Cr_2O_7^{2-}$ consome $6e^-$ (para produzir $2Cr^{3+}$), e cada O_2 consome $4e^-$ (para produzir H_2O). Então, 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ é quimicamente equivalente a 1,5 mol de O_2 para esse cálculo. A análise de DQO é efetuada pelo refluxo da água poluída por 2 h com excesso de $Cr_2O_7^{2-}$ padrão em solução de H_2SO_4 contendo Ag^+ como catalisador. O $Cr_2O_7^{2-}$ que não reagiu é medido pela titulação com solução padrão de Fe^{2+} ou espectrofotometricamente. Diversas autorizações para atividades industriais são definidas em termos da análise de DQO do seu rejeito.

A *demanda bioquímica de oxigênio* (DBO) é definida como o O_2 necessário para a degradação bioquímica de matéria orgânica por microrganismos. O procedimento é feito incubando-se um recipiente fechado de água poluída sem ar por 5 dias a 20°C no escuro enquanto os micróbios metabolizam os compostos orgânicos no rejeito. O O_2 dissolvido na solução é medido antes e após a incubação. A diferença é a DBO.[4] A DBO também mede espécies como HS^- e Fe^{2+} que podem estar na água. Inibidores são adicionados para prevenir a oxidação de espécies de nitrogênio como a NH_3.

Uma alternativa à utilização da goma de amido é a adição de uns poucos mililitros de *p*-xileno ao frasco de titulação agitado vigorosamente. Após cada adição do reagente próximo ao ponto final, pare com a agitação o tempo suficiente para examinar a cor da fase orgânica. O I_2 é 400 vezes mais solúvel em *p*-xileno do que em água, e sua cor é facilmente detectada na fase orgânica [S. C. Petrovic and G. M. Bodner, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 509].

Em iodimetria (titulação *com* o I_3^-), a goma de amido pode ser adicionada no início da titulação. A primeira gota de excesso de I_3^- após o ponto de equivalência causa a mudança da cor da solução para azul escuro. Em iodometria (titulação *do* I_3^-), o I_3^- está presente em toda a reação até o ponto de equivalência. *A goma de amido não deve ser adicionada à reação até que esteja imediatamente antes do ponto de equivalência* [como se detecta visualmente, pelo desvanecimento gradual do I_3^- (Prancha 9, encarte em cores)]. De outro modo, algum iodo tende a permanecer ligado às partículas de goma de amido após o ponto de equivalência ser alcançado.

A complexação amido-iodo é dependente da temperatura. A 50°C, a cor é somente um décimo da intensidade que a 25°C. Se for necessária uma sensibilidade máxima, recomenda-se um resfriamento em água gelada.[5] Solventes orgânicos diminuem a afinidade do iodo com a goma de amido e reduzem significativamente a utilidade do indicador.

Preparação e Padronização de Soluções de I_3^-

O triiodeto (I_3^-) é preparado dissolvendo-se o I_2 sólido em excesso de KI. O I_2 sublimado é puro o bastante para ser um padrão primário, mas é raramente utilizado como um padrão porque se evapora durante a pesagem. Em vez disso, uma quantidade aproximada é rapidamente pesada, e a solução de I_3^- é padronizada com uma amostra pura do constituinte em análise ou com As_4O_6 ou $Na_2S_2O_3$.

Existe uma pressão de vapor significativa de I_2 tóxico acima do I_2 sólido e do I_3^- aquoso. Frascos contendo I_2 ou I_3^- devem ser selados, ou melhor, colocados em uma capela. Soluções de rejeitos de I_3^- não devem ser despejadas em uma pia dentro do laboratório aberto.

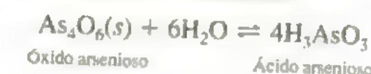
Soluções ácidas de I_3^- são instáveis porque o excesso de I^- é lentamente oxidado pelo ar:



$$6I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_3^- + 2H_2O$$

Em soluções neutras, a oxidação é insignificante na ausência de calor, luz e íons metálicos.

O triiodeto pode ser padronizado pela reação com o padrão primário óxido arsenioso, As_4O_6 (Fig. 16-7). Quando o As_4O_6 é dissolvido em solução ácida, forma-se ácido arsenioso:



$$\underset{\text{Óxido arsenioso}}{As_4O_6(s)} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido arsenioso}}{4H_3AsO_3}$$

O produto reage com o I_3^- como se segue:



$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

Como a constante de equilíbrio é pequena, a concentração de H^+ deve se conservar baixa para assegurar uma reação completa. Se $[H^+]$ for *muito* pequena (pH ≳ 11), o triiodeto desproporciona a ácido hipoiodoso, iodato e iodeto. A padronização é geralmente efetuada em pH de 7 a 8 em tampão bicarbonato.

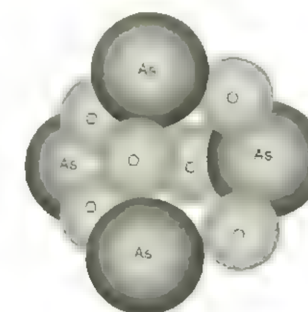


Fig. 16-7 A molécula de As_4O_6 consiste em um tetraedro de As_4 com átomos de oxigênio ligados em cada lado.

Uma excelente forma de fazer uma solução padrão de I_3^- é adicionar uma quantidade pesada de iodato* de potássio puro a um pequeno excesso de KI. A adição de ácido forte em excesso (para se ter pH ≈ 1) produz I_3^- pelo desproporcionamento quantitativo reverso.

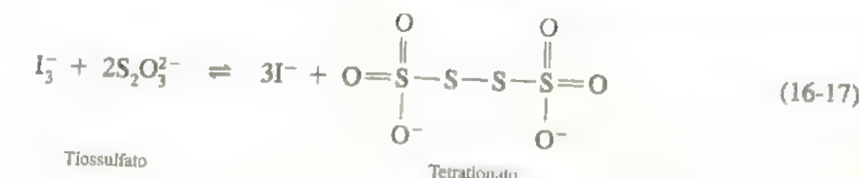


$$\underset{\text{Iodato}}{IO_3^-} + 8I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O \qquad (16\text{-}16)$$

Iodato recém-preparado acidificado adicionado de iodeto pode ser empregado para padronizar o tiossulfato. O I_3^- deve ser utilizado imediatamente, ou será rapidamente oxidado pelo ar. A única desvantagem do KIO_3 é o seu baixo peso molecular em relação ao número de elétrons que ele aceita. Essa propriedade acarreta um erro relativo de pesagem maior do que o desejado no preparo de soluções.

A Utilização do Tiossulfato de Sódio

O tiossulfato de sódio é o titulante quase universal para o triiodeto. Em solução ácida ou neutra, o triiodeto oxida o tiossulfato a tetrationato.



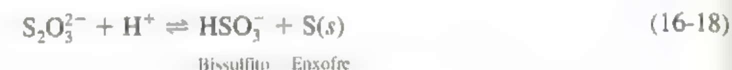
$$I_3^- + \underset{\text{Tiossulfato}}{2S_2O_3^{2-}} \rightleftharpoons 3I^- + \underset{\text{Tetrationato}}{{}^-O-\overset{O}{\overset{\|}{S}}(=O)-S-S-\overset{O}{\overset{\|}{S}}(=O)-O^-} \qquad (16\text{-}17)$$

---

* O KIO_3 é um bom padrão primário para a geração de I_3^-.

(Em soluções básicas, o I_3^- se desproporciona a I^- e HOI. Como o hipoiodito oxida o tiossulfato a sulfato, a estequiometria da Reação 16-17 muda e a titulação do I_3^- com o tiossulfato é realizada abaixo de pH 9.) A forma comum de tiossulfato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, não é suficientemente pura para constituir um padrão primário. Em vez disso, o tiossulfato é geralmente padronizado pela reação com uma solução recém-preparada de I_3^- a partir do KIO_3 mais KI ou uma solução de I_3^- padronizada com As_4O_6.

Uma solução estável de $Na_2S_2O_3$ pode ser preparada dissolvendo-se o reagente em água destilada de alta qualidade e recém-fervida. O CO_2 dissolvido torna a solução ácida e promove o desproporcionamento de $S_2O_3^{2-}$:



$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bissulfito}}{HSO_3^-} + \underset{\text{Enxofre}}{S(s)} \quad (16\text{-}18)$$

e os íons metálicos catalisam a oxidação atmosférica do tiossulfato.



$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-}$$



$$2Cu^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

As soluções de tiossulfato devem ser armazenadas no escuro. A adição de 0,1 g de carbonato de sódio por litro mantém o pH numa faixa ótima para estabilidade da solução. Três gotas de clorofórmio devem ser adicionadas a cada garrafa de solução de tiossulfato para reforçar a prevenção contra o crescimento bacteriano. Uma solução ácida de tiossulfato é instável, mas o reagente pode ser utilizado para titular o I_3^- em solução ácida porque a reação com o triiodeto é mais rápida do que a Reação 16-18.

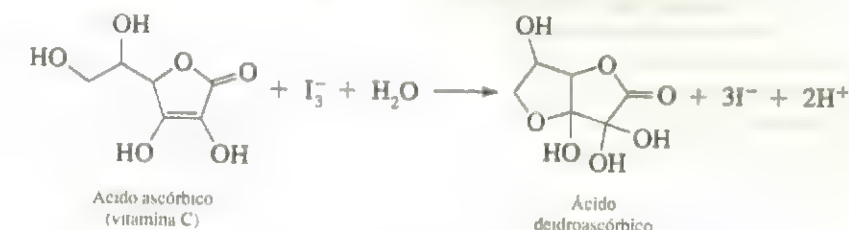
Tabela 16-4 Titulações com triiodeto padrão (titulações iodimétricas)

Espécies analisadas	Reação de oxidação	Comentários
As^{3+}	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titular diretamente em solução de $NaHCO_3$ com I_3^-.
Sb^{3+}	$SbO(O_2CCHOHCHOHCO_2)^- + H_2O \rightleftharpoons SbO_2(O_2CCHOHCHOHCO_2)^- + 2H^+ + 2e$	Titular diretamente em solução de $NaHCO_3$, utilizando tartarato para mascarar o As(III).
Sn^{2+}	$SnCl_4^{2-} + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{2-} + 2e^-$	O Sn(IV) é reduzido a Sn(II) com Pb granulado ou Ni em HCl 1 M e titulado na ausência de oxigênio.
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e^-$	Titular em solução de $NaHCO_3$.
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	Adicionar SO_2 (ou H_2SO_3 ou HSO_3^- ou SO_3^{2-}) para exceder o I_3^- em ácido diluído e titular por retorno o I_3^- que não reagiu com padrão de tiossulfato.
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e$	Adicionar H_2S a I_3^- em excesso em HCl 1 M e titular por retorno com tiossulfato.
Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}	$M^{2+} + H_2S \rightarrow MS(s) + 2H^+$ $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e$	Precipitar e lavar o sulfeto metálico. Dissolver em HCl 3 M com excesso de padrão de I_3^- e titular por retorno com tiossulfato.
Cisteína, glutationa, ácido tioglicólico, mercaptoetanol	$2RSH \rightleftharpoons RSSR + 2H^+ + 2e$	Titular o composto sulfidrila em pH entre 4 e 5 com I_3^-.
HCN	$I_2 + HCN \rightleftharpoons ICN + I^- + H^+$	Titular em tampão carbonato-bicarbonato, utilizando *p*-xileno como um indicador de extração.
$H_2C{=}O$	$H_2CO + 3OH^- \rightleftharpoons HCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Adicionar excesso de I_3^- mais NaOH à amostra desconhecida. Após 5 minutos, adicionar HCl e titular por retorno com tiossulfato.
Glicose e outros açúcares redutores	$\overset{O}{\overset{\Vert}{RCH}} + 3OH^- \rightleftharpoons RCO_2^- + 2H_2O + 2e$	Adicionar excesso de I_3^- mais NaOH à amostra. Após 5 minutos, adicionar HCl e titular por retorno com tiossulfato.
Ácido ascórbico (vitamina C)	Ascorbato + $H_2O \rightleftharpoons$ deidroascorbato + $2H^+ + 2e$	Titular diretamente com I_3^-.
H_3PO_3	$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titular em solução de $NaHCO_3$.

Tiossulfato de sódio anidro pode ser preparado a partir do pentaidrato e é apropriado como um padrão primário.[6] O padrão é preparado pelo refluxo de 21 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ com 100 mL de metanol por 20 minutos. O sal anidro é filtrado, lavado com 20 mL de metanol e secado a 70°C por 30 minutos.

Aplicações Analíticas do Iodo

Os agentes redutores podem ser titulados diretamente com I_3^- padrão na presença de goma de amido, até alcançarem o ponto final azul intenso do complexo amido-iodo. Um exemplo é a determinação iodimétrica da vitamina C:*



Exemplos de análises iodimétricas são dados na Tabela 16-4.

Os agentes oxidantes podem ser tratados com excesso de I^- para produzir I_3^- (Tabela 16-5, Boxe 16-2). A análise iodométrica é completada pela titulação do I_3^- liberado com o tiossulfato padrão. A goma de amido não é adicionada até um pouco antes do ponto final da titulação.**

Tabela 16-5 Titulação do I_3^- produzido pelo constituinte em análise (titulações Iodométricas)

Espécies analisadas	Reação	Comentários
Cl_2	$Cl_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_3^-$	Reação em ácido diluído.
HOCl	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	Reação em H_2SO_4 0,5 M.
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	Reação em ácido diluído.
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 9I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	Reação em H_2SO_4 0,5 M.
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
IO_4^-	$2IO_4^- + 22I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 8I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 2I_3^- + 6H_2O$	A amostra é tratada com Mn^{2+}, NaOH e KI. Após 1 minuto, ela é acidificada com H_2SO_4, e o I_3^- é titulado.
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_2SO_4 1 M com NH_4MoO_3 como catalisador.
O_3^a	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	O O_3 é transportado por uma solução neutra de KI a 2%pp. Adicionar H_2SO_4 e titular.
NO_2^-	$2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	O óxido nítrico é removido (por borbulhamento do CO_2 gerado *in situ*) antes da titulação do I_3^-.
As^{5+}	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$	Reação em HCl 5 M.
Sb^{5+}	$SbCl_6^- + 3I^- \rightleftharpoons SbCl_4^- + I_3^- + 2Cl^-$	Reação em HCl 5 M.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Reação em solução neutra. A seguir, acidificar e titular.
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	NH_4HF_2 é utilizado como tampão.
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(CN)_6^{4-} + I_3^-$	Reação em HCl 1 M.
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 16H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,1 M.
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_3PO_4 0,5 M ou HCl.
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$	A reação em HCl 0,4 M precisa de 5 minutos para se completar e é particularmente sensível à oxidação pelo ar.
Ce^{4+}	$2Ce^{4+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + I_3^-$	Reação em H_2SO_4 1 M.

[a] O pH deve ser ≥7 quando O_3 é adicionado ao I^-. Em solução ácida, cada O_3 produz 1,25 I_3^-, e não 1 I_3^-. [N. V. Klassen, D. Marchington, and H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2921.]

* Agente redutor + $I_3^- \rightarrow 3I^-$

** Agente oxidante + $3I^- \rightarrow I_3^-$

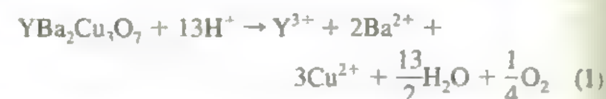
Boxe 16-2 Análise Iodométrica de Supercondutores de Alta Temperatura

Uma aplicação importante dos supercondutores (veja o início deste capítulo) são os poderosos eletromagnetos necessários para a ressonância magnética de imagem de uso médico. Os condutores comuns nesses magnetos necessitam de uma enorme quantidade de energia elétrica. Como a eletricidade circula através de um supercondutor sem resistência, o potencial pode ser retirado do espiral eletromagnético tão logo a corrente seja estabelecida. A corrente continua a fluir, e o consumo de potência é 0 porque a resistência é 0.

Um avanço na tecnologia de supercondutores foi a descoberta[7] do óxido de ítrio-bário-cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, cuja estrutura cristalina é mostrada aqui. Quando aquecido, o material rapidamente perde átomos de oxigênio das ligações Cu—O, e qualquer composição entre $YBa_2Cu_3O_7$ e $YBa_2Cu_3O_6$ é observável.

Quando os supercondutores de alta temperatura foram descobertos, o teor de oxigênio na fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ era desconhecido. O $YBa_2Cu_3O_7$ apresenta um grupo pouco comum de estados de oxidação, porque os estados comuns do ítrio e do bário são Y^{3+} e Ba^{2+}, e os estados comuns do cobre são Cu^{2+} e Cu^{+}. Se todo o cobre for Cu^{2+}, a fórmula do supercondutor deve ser $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_3(O^{2-})_{6,5}$, com uma carga catiônica de +13 e uma carga aniônica de −13. Se o Cu^+ estiver presente, o teor de oxigênio deve ser menor do que 6,5 por unidade de fórmula. A composição $YBa_2Cu_3O_7$ necessita de Cu^{3+}, que é bastante raro. Formalmente, o $YBa_2Cu_3O_7$ pode ser cogitado como $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_2(Cu^{3+})(O^{2-})_7$ com uma carga catiônica de +14 e uma carga aniônica de −14.

As titulações redox mostraram-se as mais confiáveis na medição do estado de oxidação do cobre e também na dedução do teor de oxigênio no $YBa_2Cu_3O_x$.[8] Um método iodométrico envolve dois experimentos. No Experimento A, $YBa_2Cu_3O_x$ é dissolvido em ácido diluído, no qual o Cu^{3+} é convertido em Cu^{2+}. Para simplificar, escrevemos as equações para a fórmula $YBa_2Cu_3O_7$, porém você pode balancear essas equações para $x \neq 7$.[9]



$$YBa_2Cu_3O_7 + 13H^+ \rightarrow Y^{3+} + 2Ba^{2+} + 3Cu^{2+} + \frac{13}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \quad (1)$$

O teor total de cobre é medido pelo tratamento com o iodeto



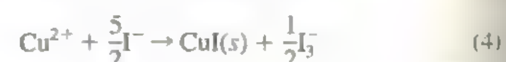
$$3Cu^{2+} + \frac{15}{2}I^- \rightarrow 3CuI(s) + \frac{3}{2}I_3^- \quad (2)$$

e a titulação do triiodeto liberado com tiossulfato padrão pela Reação 16-17. Cada mol de Cu na $YBa_2Cu_3O_7$ é equivalente a 1 mol de $S_2O_3^{2-}$ no Experimento A.

No Experimento B, o $YBa_2Cu_3O_x$ é dissolvido em ácido diluído contendo I^-. Cada mol de Cu^{3+} produz 1 mol de I_3^-, e cada mol de Cu^{2+} produz 0,5 mol de I_3^-.



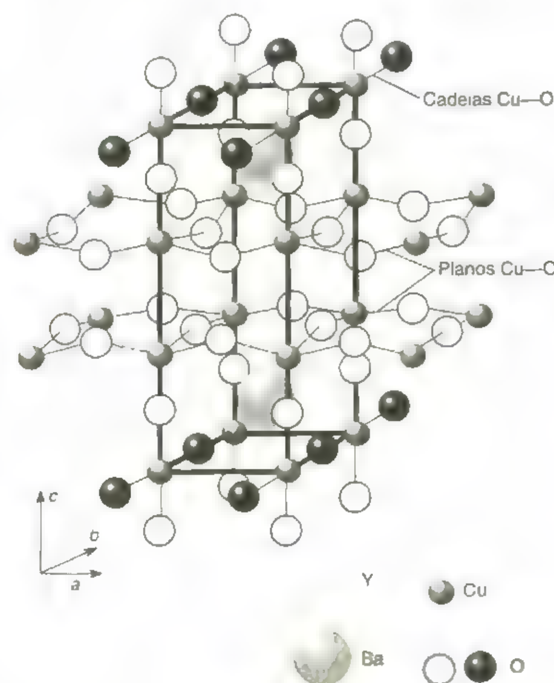
$$Cu^{3+} + 4I^- \rightarrow CuI(s) + I_3^- \quad (3)$$



$$Cu^{2+} + \frac{5}{2}I^- \rightarrow CuI(s) + \frac{1}{2}I_3^- \quad (4)$$

O número de moles de tiossulfato necessários no Experimento A é igual ao total de número de moles de Cu no supercondutor. A diferença na quantidade necessária de tiossulfato entre os Experimentos B e A resulta no teor de Cu^{3+}. Dessa diferença, você pode calcular o valor de x na fórmula $YBa_2Cu_3O_x$. Um procedimento para essa análise está descrito no Experimento 29-12.[10]

Embora possamos ajustar as cargas de cátions e de ânions na fórmula $YBa_2Cu_3O_7$ incluindo o Cu^{3+} na fórmula, não existe qualquer evidência para a existência dos íons Cu^{3+} no cristal. Também não há nenhuma evidência de que alguma quantidade de oxigênio esteja na forma de peróxido, O_2^{2-}, o que também ajusta as cargas de cátions e ânions. A melhor descrição para o estado de valência no sólido cristalino envolve os elétrons e os buracos deslocalizados nos planos e cadeias Cu—O. Contudo, a designação formal e a química do Cu^{3+} nas Eqs. 1 a 4 descrevem precisamente a química redox do $YBa_2Cu_3O_x$. O Problema 16-30 descreve as titulações que medem separadamente os números de oxidação do Cu e do Bi em supercondutores como $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_{8,295}$.



Estrutura do $YBa_2Cu_3O_7$, reproduzida de G. F. Holland and A. M. Stacy, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 8. A cadeia Cu—O unidimensional (mostrada em preto) percorre longitudinalmente ao eixo cristalográfico *b*, e o plano bidimensional Cu—O fica no plano *a-b*. A perda dos átomos de oxigênio (aqui em preto) da cadeia em altas temperaturas resulta em $YBa_2Cu_3O_6$.

Termos para Compreensão

amálgama
desproporcionamento
indicador redox
pré-oxidação
pré-redução
titulação redox

Resumo

As titulações redox baseiam-se nas reações de oxidação-redução entre o titulado e o titulante. Algumas vezes uma pré-oxidação química quantitativa (com reagentes como o $S_2O_8^{2-}$, AgO, $NaBiO_3$, H_2O_2 ou $HClO_4$) ou uma pré-redução (com reagentes como o $SnCl_2$, $CrCl_2$, SO_2, H_2S ou uma coluna redutora de metais) é necessária para ajustar o estado de oxidação do titulado antes da análise. O ponto final de uma titulação redox é normalmente detectado com um indicador redox ou por potenciometria. Um indicador útil deve possuir uma faixa de transição (= $E°$(indicador) ± 0,05916/n V) que sobrepõe a mudança abrupta no potencial da curva de titulação.

Quanto maior a diferença no potencial de redução entre o titulado e o titulante, mais acentuado será o ponto final. Platôs antes e após o ponto de equivalência estão concentrados próximo ao $E°$ do titulado e ao $E°$ do titulante. Antes do ponto de equivalência, a semi-reação envolvendo o titulado é utilizada para encontrar o potencial porque as concentrações das formas oxidada e reduzida do titulado são conhecidas. Após o ponto de equivalência, a semi-reação envolvendo o titulante é empregada. No ponto de equivalência, ambas as semi-reações são utilizadas simultaneamente para encontrar o potencial.

Os agentes oxidantes comuns incluem o $KMnO_4$, o Ce^{4+} e o $K_2Cr_2O_7$. Muitos procedimentos são baseados na oxidação com o I_3^- ou na titulação do I_3^- liberado em uma reação química.

Exercícios

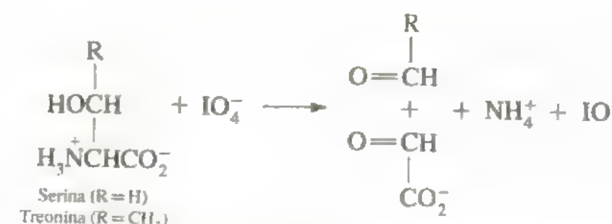
16-A. Vinte mililitros de uma solução 0,00500 M de Sn^{2+} em HCl 1 M foram titulados com solução 0,0200 M de Ce^{4+}, formando Sn^{4+} e Ce^{3+}. Calcule o potencial (contra o E.C.S.) nos seguintes volumes de Ce^{4+}: 0,100; 1,00; 5,00; 9,50; 10,00; 10,10; e 12,00 mL. Faça um esboço da curva de titulação.

16-B. Considere a titulação de 50,0 mL de I^- 1,00 mM com Br_2 5,00 mM(aq) que forma $I_2(aq)$ e Br^-. Calcule o potencial (contra o E.C.S.) nos seguintes volumes de Br_2: 0,100; 2,50; 4,99; 5,01; e 6,00 mL. Faça um esboço da curva de titulação.

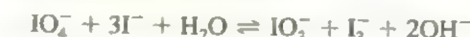
16-C. O tetrassulfonato de índigo poderá ser um indicador redox apropriado para a titulação do $Fe(CN)_6^{4-}$ com Tl^{3+} em HCl 1 M? (*Sugestão*: O potencial no ponto de equivalência deve estar entre os potenciais para cada par redox.)

16-D. Calcule a curva de titulação para a Demonstração 16-1, na qual 400,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 3,75 mM é titulada com solução de MnO_4^{2-} 20,0 mM a um *pH fixo* de 0,00 em H_2SO_4 1 M. Calcule o potencial nos volumes de titulante de 1,0; 7,5; 14,0; 15,0; 16,0; e 30,0 mL, e esboce a curva de titulação.

16-E. 128,6 mg de uma amostra de uma proteína (PM 58.600) foram tratados com 2,000 mL de $NaIO_4$ 0,0487 M para reagir com todos os resíduos de serina e de treonina.



A solução foi então tratada com excesso de iodeto para converter a iodo o periodato que não reagiu:



$$IO_4^- + 3I^- + H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + I_3^- + 2OH^-$$

A titulação do iodo necessitou de 823 μL de solução 0,0988 M de tiossulfato.

(a) Calcule o número de resíduos de serina mais treonina por molécula de proteína. Responda com o número inteiro mais próximo.

(b) Quantos miligramas de As_4O_6 (PM 395,68) deverão ser necessários para reagir com o I_3^- liberado nesse experimento?

Problemas

Forma de uma Curva de Titulação Redox

16-1. Qual é a diferença entre a *reação de titulação* e as *reações das pilhas* em uma titulação potenciométrica?

16-2. Considere a titulação na Fig. 16-2.

(a) Escreva a reação da titulação balanceada.

(b) Escreva duas semi-reações diferentes para o eletrodo indicador.

(c) Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação global da pilha.

(d) Calcule E para os seguintes volumes de Ce^{4+}: 10,0; 25,0; 49,0; 50,0; 51,0; 60,0; e 100,0 mL. Compare seus resultados com a Fig. 16-2.

16-3. Considere a titulação de 100,0 mL de solução 0,0100 M de Ce^{4+} em $HClO_4$ 1 M pela solução 0,0400 M de Cu^+ para formar Ce^{3+} e Cu^{2+}, utilizando os eletrodos de Pt e de Ag | AgCl saturado para detectar o ponto final.

(a) Escreva a reação balanceada da titulação.

(b) Escreva duas semi-reações diferentes para o eletrodo indicador.

(c) Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação global da pilha.
(d) Calcule E nos seguintes volumes de Cu^+: 1,00; 12,5; 24,5; 25,0; 25,5; 30,0; e 50,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação.

16-4. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução 0,0100 M de Sn^{2+} por uma solução 0,0500 M de Tl^{3+} em HCl 1 M, utilizando os eletrodos de Pt e de calomelano saturado para determinar o ponto final.
(a) Escreva a reação balanceada da titulação.
(b) Escreva duas semi-reações diferentes para o eletrodo indicador.
(c) Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação global da pilha.
(d) Calcule E nos seguintes volumes de Tl^{3+}: 1,00; 2,50; 4,90; 5,00; 5,10; e 10,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação.

16-5. Ácido ascórbico (0,0100 M) foi adicionado a 10,0 mL de uma solução de Fe^{3+} 0,0200 M tamponada em pH 0,3, e o potencial foi monitorado com os eletrodos de Pt e de Ag | AgCl.



$$\text{ácido deidroascórbico} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ácido ascórbico} + H_2O \qquad E° = 0{,}390\ V$$

(a) Escreva a equação balanceada da reação da titulação.
(b) Escreva as duas equações balanceadas para descrever as reações da pilha. (Essa pergunta é feita para as duas reações completas, e não para as duas semi-reações.)
(c) Utilizando $E° = 0{,}767$ V para o par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$, calcule o potencial da pilha quando são adicionados 5,0; 10,0; e 15,0 mL de ácido ascórbico. (*Sugestão*: Reporte-se aos cálculos da Demonstração 16-1.)

Indicadores Redox

16-6. Selecione os indicadores da Tabela 16-2 que podem ser adequados para encontrar o ponto final na Fig. 16-3. Quais as mudanças de cores que deverão ser observadas?

16-7. Pode o tris-(2,2′-bipiridina) ferro ser um indicador útil para a titulação do Sn^{2+} com o $Mn(EDTA)^-$? (*Sugestão*: O potencial no ponto de equivalência deve estar entre os potenciais para cada par redox.)

Ajuste do Estado de Oxidação do Constituinte em Análise

16-8. Explique os termos *pré-oxidação* e *pré-redução*. Por que isso influencia a capacidade de destruição dos reagentes utilizados para esses propósitos?

16-9. Escreva as reações balanceadas para a destruição do $S_2O_8^{2-}$, Ag^{2+} e H_2O_2 por ebulição.

16-10. O que é um redutor de Jones, e para que ele é utilizado?

16-11. Por que o Cr^{3+} e o TiO^{2+} não interferem na análise do Fe^{3+} quando um redutor de Walden, em vez de um redutor de Jones, é utilizado para a pré-redução?

Reações Redox do $KMnO_4$, Ce^{4+} e $K_2Cr_2O_7$

16-12. Das informações da Tabela 16-3, explique como você utilizará o $KMnO_4$ para encontrar a quantidade de $(NH_4)_2S_2O_8$ em uma mistura sólida com $(NH_4)_2SO_4$. Qual é o propósito do ácido fosfórico no procedimento?

16-13. Escreva as semi-reações balanceadas nas quais o MnO_4^- age como um oxidante em **(a)** pH = 0, **(b)** pH = 10 e **(c)** pH = 15.

16-14. Quando 25,00 mL de uma amostra desconhecida passaram através de um redutor de Jones, o íon molibdato (MoO_4^{2-}) foi convertido a Mo^{3+}. O filtrado precisou de 16,43 mL de solução de $KMnO_4$ 0,01033 M para alcançar o ponto final púrpura.



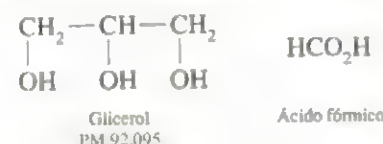
$$MnO_4^- + Mo^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + MoO_2^{2+}$$

Uma amostra em branco precisou de 0,04 mL. Encontre a concentração molar do molibdato na amostra desconhecida.

16-15. Vinte e cinco mililitros de uma solução de peróxido de hidrogênio comercial foram diluídos a 250,0 mL em um balão volumétrico. Então, 25,00 mL da solução diluída foram misturados com 200 mL de água e 20 mL de uma solução de H_2SO_4 3 M e titulada com uma solução de $KMnO_4$ 0,02123 M. A primeira cor rosa foi observada com 27,66 mL de titulante. Um branco foi preparado com água no lugar de H_2O_2, requerendo 0,04 mL para dar uma cor rosa visível. Com base na reação de H_2O_2 na Tabela 16-3, encontre a molaridade do H_2O_2 comercial.

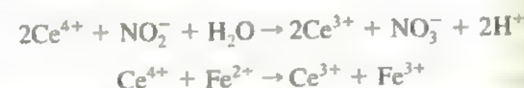
16-16. Cinqüenta mililitros de uma amostra contendo La^{3+} foram tratados com oxalato de sódio para precipitar $La_2(C_2O_4)_3$, o qual foi lavado, dissolvido em ácido e titulado com 18,04 mL de solução 0,006363 M de $KMnO_4$. Calcule a concentração molar de La^{3+} na amostra desconhecida.

16-17. Uma solução aquosa de glicerol pesando 100,0 mg foi tratada com 50,0 mL de solução 0,0837 M de Ce^{4+} em $HClO_4$ 4 M a 60°C por 15 minutos para oxidar o glicerol a ácido fórmico:



O excesso de Ce^{4+} precisou de 12,11 mL de solução 0,0448 M de Fe^{2+} para alcançar o ponto final da ferroína. Qual é a percentagem em peso de glicerol na amostra desconhecida?

16-18. O nitrito (NO_2^-) pode ser determinado pela oxidação com excesso de Ce^{4+}, seguida de uma titulação de retorno do Ce^{4+} que não reagiu. Uma amostra de 4,030 g de um sólido contendo somente $NaNO_2$ (PM 68,995) e $NaNO_3$ foi dissolvida em 500,0 mL. Vinte e cinco mililitros dessa solução foram tratados com 50,0 mL de solução 0,1186 M de Ce^{4+} em ácido forte por 5 minutos, e o excesso de Ce^{4+} foi titulado com 31,13 mL de solução 0,04289 M de sulfato ferroso amoniacal.

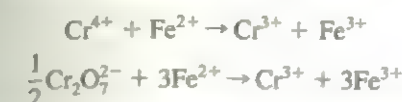


$$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$$
$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Calcule a percentagem em peso de $NaNO_2$ presente no sólido.

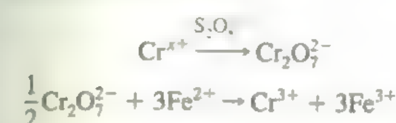
16-19. Um cristal laser de fluoroapatita de cálcio ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, PM 1.008,6) foi dopado com cromo para aperfeiçoar sua eficiência. Suspeita-se que o cromo pode estar no estado de oxidação +4.

1. Para medir o poder oxidante total do cromo no material, um cristal foi dissolvido em $HClO_4$ 2,9 M a 100°C, resfriado a 20°C e titulado com padrão de Fe^{2+} utilizando eletrodos de Pt e de Ag | AgCl para determinar o ponto final. O cromo oxidado acima do estado de oxidação +3 deve oxidar uma quantidade equivalente de Fe^{2+} nesta etapa. Assim, o Cr^{4+} deve consumir um Fe^{2+}, e cada átomo de Cr^{6+} presente no $Cr_2O_7^{2-}$ deve consumir três Fe^{2+}:



$$Cr^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$
$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+}$$

2. Numa segunda etapa, o teor total de cromo foi medido dissolvendo-se um cristal em $HClO_4$ 2,9 M a 100°C e resfriando a 20°C. Excesso de $S_2O_8^{2-}$ e Ag^+ foi então adicionado para oxidar todo o cromo a $Cr_2O_7^{2-}$. O $S_2O_8^{2-}$ que não reagiu foi destruído por ebulição, e a solução resultante foi titulada com padrão de Fe^{2+}. Nessa etapa, cada Cr na amostra desconhecida original reage com três Fe^{2+}.



$$Cr^{x+} \xrightarrow{S_2O_8^{2-}} Cr_2O_7^{2-}$$
$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+}$$

Na Etapa 1, 0,4375 g do cristal laser necessitou de 0,498 mL de solução 2,786 mM de Fe^{2+} (preparada dissolvendo-se de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em $HClO_4$ 2 M). Na Etapa 2, 0,1566 g do cristal precisou de 0,703 mL da mesma solução de Fe^{2+}. Encontre o número de oxidação médio do Cr no cristal e ache o total de microgramas de Cr por grama de cristal.

Métodos Envolvendo o Iodo

16-20. Por que o iodo quase sempre é usado numa solução contendo I^- em excesso?

16-21. Escreva três formas de se padronizar uma solução de triiodeto.

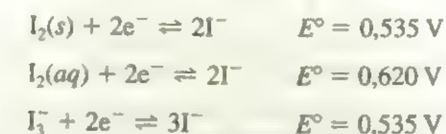
16-22. Em qual técnica, iodimetria ou iodometria, o indicador goma de amido não é adicionado até um pouco antes do ponto final? Por quê?

16-23. Uma solução de I_3^- foi padronizada pela titulação de óxido arsenioso recém-dissolvido (As_4O_6, PM 395,683). A titulação de 25,00 mL de uma solução preparada pela dissolução de 0,3663 g de As_4O_6 num volume de 100,0 mL necessitou 31,77 mL de I_3^-.
(a) Calcule a concentração molar da solução de I_3^-.
(b) Faz alguma diferença se o indicador goma de amido for adicionado no início ou próximo do ponto final dessa titulação?

16-24. Uma amostra de 3,026 g de um sal de cobre(II) foi dissolvida em um balão volumétrico de 250 mL. Uma alíquota de 50,0 mL foi analisada pela adição de 1 g de KI e titulação do iodo liberado com 23,33 mL de uma solução de $Na_2S_2O_3$ 0,04668 M. Encontre a porcentagem em peso de Cu no sal. A goma de amido utilizada como indicador pode ser adicionada no início dessa titulação ou exatamente antes do ponto final?

16-25. O teor de H_2S de uma solução foi medido pela lenta adição de 25,00 mL de uma solução aquosa de H_2S a 25,00 mL de uma solução-padrão de I_3^- 0,01044 M acidificada para precipitar enxofre elementar. (Se a solução de H_2S é >0,01 M, o enxofre precipitado retém alguma solução de I_3^-, a qual não será subseqüentemente titulada.) O I_3^- remanescente foi titulado com 14,44 mL de uma solução de $Na_2S_2O_3$ 0,009336 M. Encontre a molaridade da solução de H_2S. A goma de amido utilizada como indicador pode ser adicionada no início dessa titulação ou exatamente antes do ponto final?

16-26. A partir dos potenciais de redução a seguir



$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E° = 0{,}535\ V$$
$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E° = 0{,}620\ V$$
$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E° = 0{,}535\ V$$

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.
(b) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.
(c) Calcule a solubilidade (g/L) do $I_2(s)$ em água.

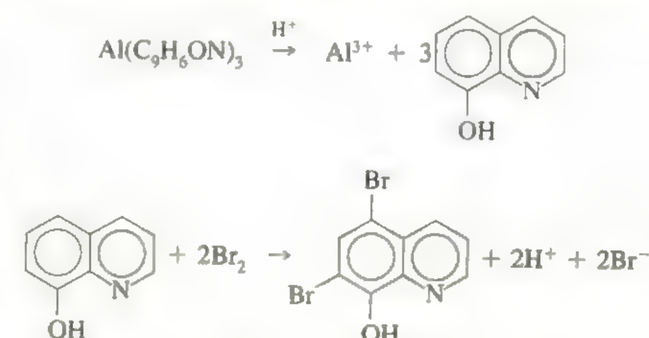
16-27. A análise de Kjeldahl na Seção 7-2 é utilizada para medir o teor de nitrogênio de compostos orgânicos, que são digeridos em ácido sulfúrico no ponto de ebulição para decompor a amônia, que, por sua vez, é destilada dentro do ácido padrão. O ácido remanescente é titulado com base. O próprio Kjeldahl teve dificuldade em discernir com luz artificial, em 1880, o ponto final do indicador vermelho-de-metila na titulação. Ele podia ter evitado o trabalho noturno; ao contrário, porém, optou por concluir a análise de uma forma diferente. Após destilar a amônia em ácido sulfúrico padrão, ele adicionou uma mistura de KIO_3 e de KI ao ácido. O iodo liberado foi titulado então com tiossulfato, utilizando a goma de amido para facilitar a detecção do ponto final — mesmo utilizando luz artificial.[11] Explique como a titulação do tiossulfato está relacionada ao teor de nitrogênio na amostra desconhecida. Deduza uma relação entre o número de moles de NH_3 liberado na digestão e o número de moles de tiossulfato necessário para a titulação do iodo.

16-28. O bromato de potássio, $KBrO_3$, é um padrão primário para a geração de Br_2 em solução ácida:



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O$$

O Br_2 pode ser utilizado para se analisarem vários compostos orgânicos insaturados. O Al^{3+} foi analisado da seguinte forma: uma amostra desconhecida foi tratada com 8-hidroxiquinolina (oxina) em pH 5 para precipitar oxinato de alumínio, $Al(C_9H_6ON)_3$. O precipitado foi lavado, dissolvido em HCl a quente contendo excesso de KBr e tratado com 25,00 mL de solução 0,02000 M de $KBrO_3$.



O excesso de Br_2 foi reduzido com KI, que foi convertido a I_3^-. O I_3^- necessitou de 8,83 mL de solução 0,05113 M de $Na_2S_2O_3$ para alcançar o ponto final do amido. Quantos miligramas de Al existem na amostra desconhecida?

16-29. *Análise iodométrica de um supercondutor de alta temperatura.* O procedimento no Boxe 16-2 foi levado a efeito para encontrar o estado de oxidação efetivo do cobre, e, portanto, o número de átomos de oxigênio na fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$, onde z se situa na faixa entre 0 e 0,5.

(a) No Experimento A do Boxe 16-2, 1,00 g de supercondutor necessitou de 4,55 mmol de $S_2O_3^{2-}$. No Experimento B, 1,00 g de supercondutor necessitou de 5,68 mmol de $S_2O_3^{2-}$. Calcule o valor de z na fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ (PM 666,246 − 15,9994 z).
(b) *Propagação da incerteza.* Em diversas reproduções do Experimento A, o tiossulfato requerido foi 4,55 (± 0,10) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por grama de $YBa_2Cu_3O_{7-z}$. No Experimento B, o tiossulfato requerido foi 5,68 (± 0,05) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por grama. Calcule a incerteza de x na fórmula $YBa_2Cu_3O_x$.

16-30. *Cuidado! O Ministério da Saúde determinou que este problema é prejudicial à sua saúde.* Os números de oxidação do Cu e do Bi nos supercondutores de alta temperatura do tipo $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_x$ (que pode conter Cu^{2+}, Cu^{3+}, Bi^{3+} e Bi^{5+}) podem ser medidos pelos seguintes procedimentos.[12] No Experimento A, o supercondutor está dissolvido em HCl 1 M contendo excesso de solução 2 mM de CuCl. O Bi^{5+} (escrito como BiO_3^-) e o Cu^{3+} consomem Cu^+ para formar Cu^{2+}.



$$BiO_3^- + 2Cu^+ + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Cu^{2+} + 2H_2O \quad (1)$$

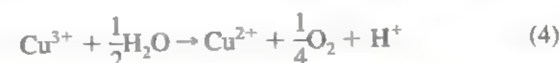


$$Cu^{3+} + Cu^+ \rightarrow 2Cu^{2+} \quad (2)$$

O Cu^+ que está em excesso e não reagiu é então titulado por um método denominado *coulometria*, que está descrito no Cap. 17. No Experimento B, o supercondutor é dissolvido em HCl 1 M contendo excesso de solução 1 mM de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. O Bi^{5+} reage com o Fe^{2+} mas não com o Cu^{3+}:[13]



$$BiO_3^- + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Fe^{3+} + 2H_2O \quad (3)$$



$$Cu^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Cu^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \quad (4)$$

O Fe^{2+} que está em excesso e não reagiu é titulado por coulometria. O número de oxidação total do Cu + Bi é medido no Experimento A, e o número de oxidação do Bi é determinado no Experimento B. A diferença resulta no número de oxidação do Cu.
(a) No Experimento A, uma amostra de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (PM 760,37 + 15,9994x) (não contendo ítrio) pesando 102,3 mg foi dissolvida em 100,0 mL de HCl 1 M contendo solução 2,000 mM de CuCl. Após a reação com o supercondutor, detectou-se coulometricamente na solução 0,1085 mmol de Cu^+ que não reagiu. No Experimento B, 94,6 mg do supercondutor foram dissolvidos em 100,0 mL de HCl 1 M contendo solução 1,000 mM de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Após a reação com o supercondutor, foi coulometricamente detectado 0,0577 mmol de Fe^{2+} que não reagiu. Encontre os números de oxidação médios do Bi e do Cu no supercondutor, e o coeficiente estequiométrico do oxigênio, x.
(b) Encontre as incertezas nos números de oxidação e em x se os números no Experimento A são 102,3 (± 0,2) mg e 0,1085 (± 0,0007) mmol e os números no Experimento B são 94,6 (± 0,2) mg e 0,0577 (± 0,0007) mmol. Suponha que as incertezas são desprezíveis para outros números.

Juntando as Peças

16-31. Uma enzima envolvida na catálise de agentes redutores possui uma forma oxidada e uma forma reduzida que diferem de dois elétrons. A forma oxidada dessa enzima foi misturada em pH 7 com a forma oxidada de um indicador redox cujas duas formas diferem por um elétron. A mistura foi protegida em atmosfera inerte e parcialmente reduzida com ditionito de sódio. A composição da mistura no equilíbrio foi determinada por análise espectroscópica:

enzima(oxidada)	$4,2 \times 10^{-5}$ M
indicador(oxidado)	$3,9 \times 10^{-5}$ M
enzima(reduzida)	$1,8 \times 10^{-5}$ M
indicador(reduzido)	$5,5 \times 10^{-5}$ M

Sabendo que $E^{\circ\prime} = -0,187$ V para o indicador, encontre o $E^{\circ\prime}$ para a enzima.

16-32. Este problema usa a lei de Beer, sobre a qual você pode ler no Cap. 19. Uma solução aquosa de um material radioativo desenvolve concentrações micromoleculares de H_2O_2 como um resultado da irradiação nuclear do H_2O. O procedimento a seguir foi desenvolvido para medir H_2O_2 aquoso com um limite de detecção próximo a 0,3 μM.[14] A 500,0 mL de uma solução de concentração desconhecida de H_2O_2 são cuidadosamente adicionados 20 mL de uma solução de H_2SO_4 a 18 M com agitação. Após resfriamento a temperatura ambiente, a solução é titulada com solução padrão de $KMnO_4$ 0,02 m (molal) até a persistência da cor rosa. O titulante é liberado de um conta-gotas com uma ponta fina, e a quantidade de titulante é medida gravimetricamente pesando-se o frasco de análise antes e após a titulação. O excesso de $KMnO_4$ na solução titulada é medido espectrofotometricamente no final do experimento. Em um experimento, 0,933 g de uma solução de $KMnO_4$ 0,02046 m (PM 158,03) foi adicionado para produzir uma cor rosa, e a absorvância da solução titulada a 525 nm foi de 0,018 em uma cubeta de 1,000 cm. A absortividade molar do $KMnO_4$ em 525 nm é $2,45 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1}. Considerando que o volume final da titulação foi de 500,9 mL, encontre a molaridade de H_2O_2 na solução desconhecida neste exemplo. Sugira, após você ver como os números funcionam neste exemplo, modificações experimentais que irão aumentar a sensibilidade (diminuir o limite de detecção) do procedimento.

Notas e Referências

1. Fontes de informação sobre as titulações redox incluem J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Inorganic Analysis*, 4th ed. (Essex, England: Longman, 1978); H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1975); I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger, and G. Matsuyama, *Volumetric Analysis*, Vol. 3 (New York: Wiley, 1957); e A. Berka, J. Vulterin, and J. Zýka, *Newer Redox Titrants* (H. Weisz, trad., Oxford: Pergamon, 1965).

2. J. H. Margeson, J. C. Suggs, and M. R. Midgett, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1955.

3. Oxidação térmica: K. M. Queeney and F. B. Hoek, *Am. Lab.*, October 1989, p. 26. Oxidação fotoquímica catalisada por TiO_2: P. A. Bennett and S. Beadles, *Am. Lab.*, October 1994, p. 29; J. Moulin, P. Melanson and M. Retzik, *Am. Lab. News Edition*, February 1996, p. 38. Outros instrumentos utilizam radiação ultravioleta mais $K_2S_2O_8$ em ácido para gerar sulfato radical (SO_4^-), que oxida matéria orgânica a CO_2. R. B. Roy, *Am. Environ. Lab.*, August 1996, p. 27.

4. Os procedimentos de DBO e DQO estão descritos em *Standard Methods for the Examination of Wastewater*, 18th ed. (Washington, DC: American Public Health Association, 1992), que é a referência padrão para as análises de água.

5. G. L. Hatch, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2002.

6. A. A. Woolf, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2134.

7. K. A. Müller and J. G. Bednorz, *Science* **1987**, *237*, 1133; R. Pool, *Science* **1988**, *241*, 655.

8. D. C. Harris, M. E. Hills, and T. A. Hewston, *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 847. D. C. Harris, "Oxidation State Chemical Analysis," in T.A. Vanderah, Ed., *Chemistry of Superconductor Materials* (Park Ridge, NJ: Noyes, 1992). Kits de demonstração de supercondutores podem ser adquiridos de diversos vendedores, incluindo Sargent-Welch, 7400 N. Linder Ave., Skokie, IL 60077-1026.

9. Experimentos com supercondutor enriquecido em ^{18}O mostram que o O_2 originado na Reação 1 é todo proveniente do sólido, e não do solvente [M. W. Shafer, R. A. de Groot, M. M. Plechaty, G. J. Scilla, B. L. Olson, and E. I. Cooper, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 687; P. Salvador, E. Fernandez-Sanchez, J. A. Garcia Dominguez, J. Amdor, C. Cascales, and I. Rasines, *Solid State Commun.* **1989**, *70*, 71].

10. Um procedimento iodométrico mais elegante e sensível é descrito por E. H. Appelman, L. R. Morss, A. M. Kini, U. Geiser, A. Umezawa, G. W. Crabtree, and K. D. Carlson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3237. Esse método pode ser modificado pela adição de Br_2 padrão para analisar supercondutores com oxigênio na faixa de 6,0-6,5, na qual existem formalmente Cu^+ e Cu^{2+}. É recomendada a utilização de eletrodos em vez da goma de amido para determinar o ponto final nas titulações iodométricas dos supercondutores [P. Phinyocheep and I. M. Tang, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, A115].

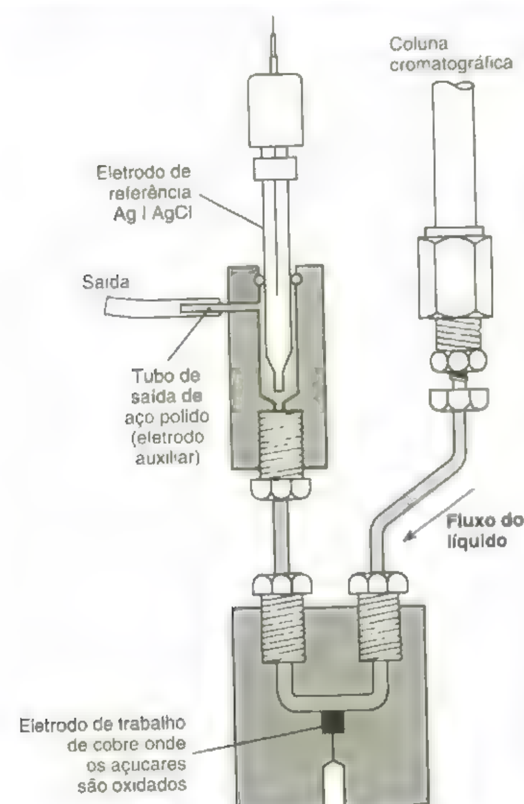
11. M. T. Garrett, Jr., and J. F. Stehlik, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 310A.

12. M. Karppinen, A. Fukuoka, J. Wang, S. Takano, M. Wakata, T. Ikemachi, and H. Yamauchi, *Physica* **1993**, *C208*, 130.

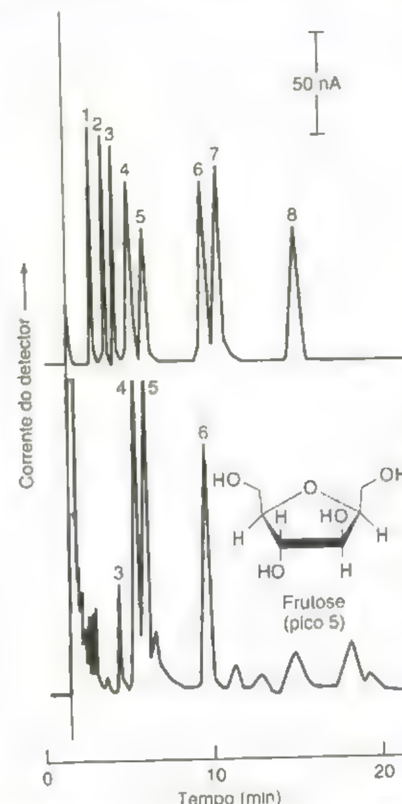
13. O oxigênio liberado na Reação 4 desse problema pode ser oriundo do supercondutor, e não do solvente água. Em qualquer caso, o BiO_3^- reage com o Fe^{2+}, e não com o Cu^{3+}, quando a amostra está dissolvida em ácido.

14. N. V. Klassen, D. Marchington, and H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2921.

Medição de Açúcares



Detector eletroquímico para medir açúcares saindo de uma coluna cromatográfica. Os açúcares são oxidados em um eletrodo de Cu, cujo potencial é regulado com relação a um eletrodo de referência de Ag|AgCl. A redução ($H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$) ocorre no tubo de aço de saída, e a corrente é medida entre o Cu e o aço. [Adaptado de Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN.]



Cromatograma de troca iônica de açúcares com coluna CarboPac PA1 e solução de NaOH 0,1 M como fase móvel. O cromatograma superior mostra uma mistura padrão de (1) fucose, (2) metilglicose, (3) arabinose, (4) glicose, (5) frutose, (6) lactose, (7) sacarose e (8) celobiose. O cromatograma inferior foi obtido com a cerveja Bud Dry, da Budweiser, diluída por um fator de 100 com água. [Este experimento de estudante e os resultados na tabela são de P. Luo, M. Z. Luo, and R. P. Baldwin, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 679.]

Marca	Concentração de açúcar (g/L) Glicose	Frutose
Budweiser	0,54	0,26
Bud Dry	0,14	0,2
Coca-Cola	45,1	68,4
Pepsi	44,0	42,9
Diet Pepsi	0,03	0,01

Marca	Lactose	Maltose
Budweiser	0,84	2,05
Bud Dry	0,46	—
Coca-Cola	—	1,04
Pepsi	—	1,06
Diet Pepsi	—	—

Você pode medir açúcares em sua bebida favorita separando-os com cromatografia de troca iônica (descrita no Cap. 26) e detectando-os com um eletrodo quando eles saírem da coluna. Os grupos —OH dos açúcares, tais como a frutose, dissociam-se parcialmente em ânions —O^- em solução de NaOH 0,1 M. Os ânions são separados uns dos outros quando passam através de uma coluna empacotada com partículas possuindo cargas positivas fixas. Um eletrodo de Cu na saída da coluna é equilibrado em um potencial de +0,55 V contra Ag|AgCl. À medida que os açúcares emergem da coluna, eles são oxidados na superfície do Cu. A corrente elétrica resultante é proporcional à concentração de cada açúcar saindo da coluna.

CAPÍTULO 17

Eletrogravimetria e Análises Coulométricas

Na respiração e na fotossíntese, os elétrons são transferidos em uma série de etapas de um centro redox para outro, durante a qual é armazenada energia por geração de moléculas tais como a adenosina trifosfato (ATP). A respiração é *espontânea*, conduzida pela transferência de elétrons de uma molécula de redução de alimento para uma molécula de oxidação de O_2. A fotossíntese *não é espontânea*, requerendo energia da luz solar para converter CO_2 e H_2O em carboidratos e O_2.

Em potenciometria, vemos que as reações eletroquímicas espontâneas com fluxo de corrente desprezível são adaptadas para fins analíticos. Agora vamos ver como reações redox não-espontâneas, conduzidas por uma corrente imposta externamente, são usadas em química analítica. O elétron é simplesmente outro reagente eficaz para conduzir a química.

Em **análises eletrogravimétricas**, o constituinte em análise é quantitativamente depositado como um sólido no catodo ou no anodo. O aumento de massa do eletrodo mede diretamente a quantidade de constituinte. A **coulometria** é uma técnica analítica baseada na medida do número de elétrons necessários para completar uma reação química.

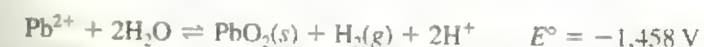
A produção de alumínio eletrolítico pelo processo de Hall-Heroult consome 4,5% da produção elétrica dos Estados Unidos! O Al^{3+} em uma solução fundida de Al_2O_3 e criolita (Na_3AlF_6) é reduzido a alumínio metálico no catodo de uma pilha que geralmente puxa $2,5 \times 10^5$ A. Esse processo foi inventado por Charles Hall em 1886 quando ele tinha 22 anos, logo após se graduar no Oberlin College. [W.E. Haupin, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 279; N. C. Craig, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 557.]



Charles Martin Hall. [Foto cortesia Alcoa.]

17-1 Eletrólise: Colocando os Elétrons para Trabalhar

Na **eletrólise**, uma reação é conduzida em sua direção não-espontânea pela imposição de uma corrente elétrica. Por exemplo, a reação que se segue tem um potencial padrão de −1,458 V, o que significa que ela é espontânea para a esquerda, e não para a direita.



$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2(s) + H_2(g) + 2H^+ \qquad E° = -1,458\ V$$

Suponha que você queira conduzir essa reação para a *direita* em uma solução contendo Pb^{2+} a 5,00 mM, HNO_3 a 2,00 M e PbO_2 sólido sob $H_2(g)$ a 1,00 atm. O potencial da pilha é

$$E = E° - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{P_{H_2}[H^+]^2}{[Pb^{2+}]}\right)$$

$$= -1,458 - \frac{0,05916}{2}\log\left[\frac{(1,00)(2,00)^2}{(5,00 \times 10^{-3})}\right] = -1,544\ V$$

$$\Delta G = -nFE = -nF(-1,544V) = +298\ kJ/mol$$

Custos relativos dos reagentes redox

Elétrons	0,6 ¢/mol
H_2O_2	3,8
Na	7,5
Mg	7,9
Zn	8,6
H_2NNH_2	14
$NaHSO_3$	25
$Na_2Cr_2O_7$	39
$KMnO_4$	45
$NaBH_4$	170
$SnCl_2$	280

Tabelado por Electrosynthesis Co., Lancaster, NY. Os elétrons estão em 6 ¢/kW·h a 3,5 V.

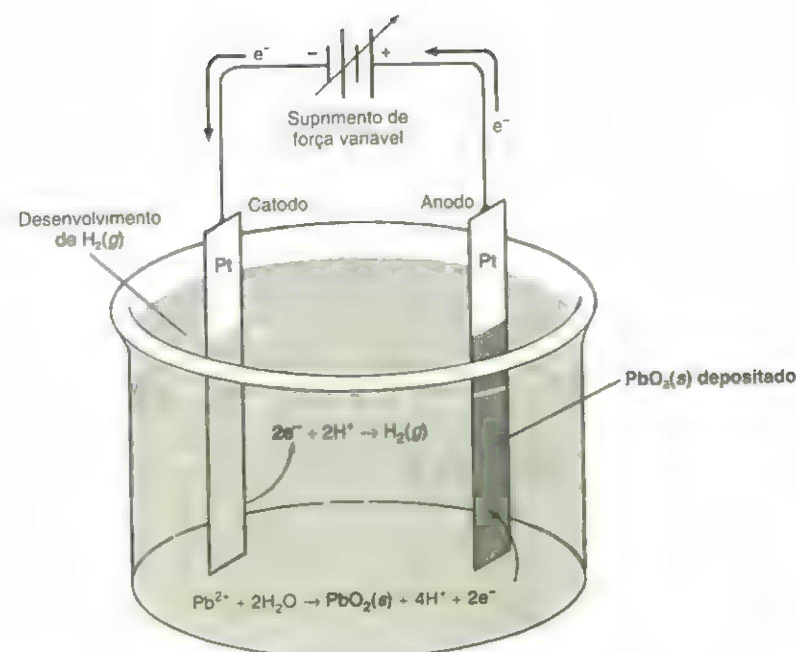


Fig. 17-1 Eletrólise do Pb^{2+} em solução ácida. O símbolo —|||+— representa a fonte de potencial variável.

Um potencial maior que 1,544 V deve ser *aplicado* para forçar a reação a proceder como está escrita.

A Fig. 17-1 mostra como isso pode ser feito. Um par de eletrodos de Pt é imerso em uma solução, e um potencial maior que 1,544 V é imposto com uma fonte de força externa. No catodo (onde ocorre a redução), a reação é



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$$

e no anodo (onde ocorre a oxidação), a reação é



$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$$

Se uma corrente I flui por um tempo t, a carga q que passa em qualquer ponto no circuito é*

O número de moles de elétrons é

Relação da carga para corrente e tempo:

$$\underset{\text{coulombs}}{q} = \underset{\text{ampères}}{I} \cdot \underset{\text{segundos}}{t} \quad (17\text{-}1)$$

O número de moles de elétrons é

$$\text{número de moles de e}^- = \frac{\text{coulombs}}{\text{coulombs/mol}} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (17\text{-}2)$$

Se uma espécie requer n elétrons por molécula, a quantidade reagente no tempo t é

Relação do número de moles para corrente e tempo:

$$\text{número de moles que reagiram} = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (17\text{-}3)$$

EXEMPLO Relacionando Corrente, Tempo e Quantidade de Reação

Se uma corrente de 0.17 A fluir por 16 min através da pilha na Fig. 17-1, quantos gramas de PbO_2 serão depositados?

*Um **ampère** e uma corrente de 1 coulomb por segundo.
Um **coulomb** contém $6{,}241506 \times 10^{18}$ elétrons.
Constante de Faraday:
$F = 9{,}6485309 \times 10^4$ C/mol
Número de moles de elétrons $= \dfrac{I \cdot t}{F}$

SOLUÇÃO Primeiro calculamos o número de moles de e^- que fluem através da pilha:

$$\text{número de moles de e}^- = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{\left(0{,}17\,\frac{\cancel{C}}{\cancel{s}}\right)(16\,\cancel{\text{min}})\left(60\,\frac{\cancel{s}}{\cancel{\text{min}}}\right)}{96485\left(\frac{\cancel{C}}{\text{mol}}\right)} = 1{,}6_9 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Para a semi-reação



$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$$

são requeridos 2 moles de elétrons para cada mol de PbO_2 depositado. Portanto,

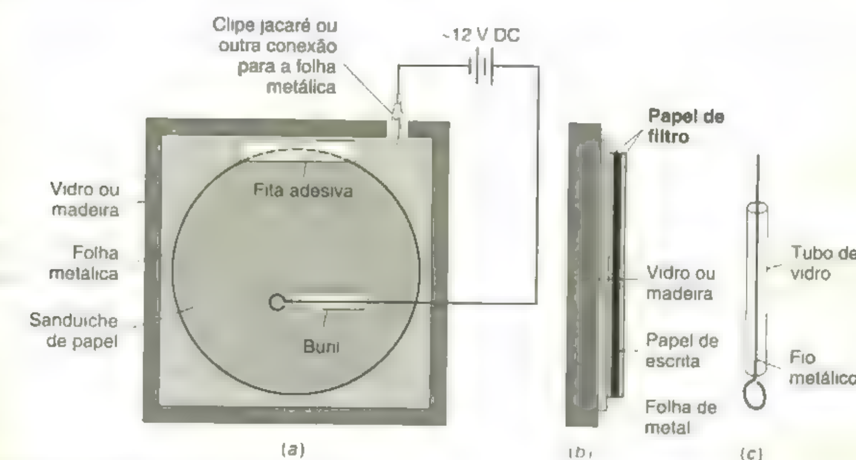
$$\text{número de moles de } PbO_2 = \frac{1}{2}(\text{número de moles de e}^-) = 8{,}4_5 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

A massa de PbO_2 é $(8{,}4_5 \times 10^{-4}\ \text{mol})(239{,}2\ \text{g/mol}) = 0{,}20$ g.

A Demonstração 17-1 ilustra a eletrólise. O Boxe 20-1 discute a conversão da energia solar em eletricidade.

Demonstração 17-1 Escrita Eletroquímica[1]

Aproximadamente 7% da energia elétrica produzida nos Estados Unidos vão para a produção eletrolítica de produtos químicos. A aparelhagem de eletrólise ilustrada aqui consiste em uma folha de alumínio presa por fita adesiva ou colada a uma superfície de vidro ou madeira. Funcionará com qualquer tamanho, mas uma área em torno de 15 cm em um lado é conveniente para uma demonstração em sala de aula. Na folha de alumínio prende-se por fita adesiva (apenas em uma extremidade) um sanduíche que consiste em uma folha de papel de filtro, uma folha de papel de escrita e outra folha de papel de filtro. Um buril é preparado com um longo fio de cobre (fio 18 ou mais grosso) passado através de um tubo de vidro e alceado na ponta.



(*a*) Vista de frente. (*b*) Vista de lado. (*c*) Buril.

Uma solução é recém-preparada com 1,6 g de KI, 20 mL de água, 5 mL de uma solução de amido a 1% pp e 5 mL de solução indicadora de fenolftaleína. (Se a solução escurecer após vários dias, pode ser descolorida adicionando-se algumas gotas de solução diluída de $Na_2S_2O_3$). As três camadas de papel são molhadas com a solução de KI-amido-fenolftaleína. Conecte o buril e a folha de alumínio a uma fonte de 12 V DC e escreva no papel com o buril.

Quando o buril é o catodo, a água é reduzida a H_2 e OH^- e surge uma cor rosa da reação do OH^- com a fenolftaleína.



$$\text{Catodo:}\quad H_2O + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-$$

Quando a polaridade é invertida e o buril é o anodo, o I^- é oxidado a I_2 e uma cor preta (azul muito escuro) aparece da reação do I_2 com o amido.



$$\text{Anodo:}\quad I^- \rightarrow \tfrac{1}{2}I_2 + e^-$$

Levante a folha de papel de filtro superior e a folha de papel de escrita e você irá descobrir que o texto aparece escrito na cor oposta, na folha de papel de filtro inferior. Essa seqüência é mostrada na Prancha 10 (encarte em cores).

17-2 Por que o Potencial Varia Quando a Corrente Flui

Anteriormente, consideramos pilhas eletroquímicas apenas sob condições de fluxo de corrente desprezível. Para uma pilha realizar um trabalho útil ou para ocorrer eletrólise, deverá fluir uma corrente significativa. Quando a corrente flui, três fatores reduzem a magnitude do potencial de saída de uma pilha galvânica e aumentam a magnitude do potencial aplicado necessário para a eletrólise. São eles: o *potencial ôhmico*, a *polarização de concentração* e a *sobrevoltagem*.

O potencial ôhmico, a polarização de concentração e a sobrevoltagem são como a *fricção* em um sistema mecânico. Eles *diminuem* o rendimento útil de uma pilha galvânica e *aumentam* o potencial que deve ser aplicado a uma pilha de eletrólise para fazê-la funcionar.

Potencial Ôhmico

Qualquer pilha tem alguma resistência elétrica. O potencial necessário para forçar a corrente (íons) a fluir através da pilha é chamado de **potencial ôhmico** e é dado pela lei de Ohm.

Potencial ôhmico: $$E_{\text{ôhmico}} = IR \quad (17\text{-}4)$$

onde I é a corrente e R é a resistência da pilha.

Em uma pilha sem fluxo de corrente, não há potencial ôhmico porque $I = 0$. Se a corrente é tirada da pilha, o potencial produzido diminui porque parte da energia livre liberada pela reação química é necessária para vencer a resistência dentro da pilha. O potencial aplicado a uma pilha de eletrólise deve ser grande o suficiente para conduzir a reação química e para vencer a resistência da pilha.

Vamos designar o potencial de uma pilha galvânica com corrente zero como E_{Nernst}, que é um número positivo para uma reação espontânea. Se a reação é revertida para desempenhar uma eletrólise, o potencial é $-E_{\text{Nernst}}$. Na ausência de quaisquer outros efeitos, *o potencial de uma pilha galvânica é diminuído de IR, e a magnitude do potencial aplicado em uma eletrólise deve ser aumentada de IR* para que a corrente flua.

Efeito do potencial ôhmico

Saída da pilha galvânica: $$E_{\text{galvânico}} = E_{\text{Nernst}} - IR \quad (17\text{-}5)$$

Entrada da pilha de eletrólise: $$E_{\text{eletrólise}} = -E_{\text{Nernst}} - IR \quad (17\text{-}6)$$

EXEMPLO Efeito do Potencial Ôhmico

Considere a pilha



$$Cd(s) \mid CdCl_2(aq, 0{,}167\ M) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

na qual a reação química espontânea é



$$Cd(s) + 2AgCl(s) \rightarrow Cd^{2+} + 2Ag(s) + 2Cl^-$$

A equação de Nernst nos diz que o potencial da pilha é $E_{\text{Nernst}} = 0{,}764$ V. **(a)** Se a pilha possui uma resistência de 6,42 Ω e uma corrente de 28,3 mA é obtida, qual será o potencial da pilha? **(b)** Que potencial deve ser aplicado para produzir o inverso da mesma pilha como uma eletrólise?

SOLUÇÃO **(a)** Com uma corrente de 28,3 mA, o potencial deverá *diminuir* para

$$E_{\text{galvânico}} = E_{\text{Nernst}} - IR = 0{,}764 - (0{,}0283\ A)(6{,}42\ \Omega) = 0{,}582\ V$$

(b) O potencial necessário para reverter a reação espontânea será

$$E_{\text{eletrólise}} = -E_{\text{Nernst}} - IR = -0{,}764 - (0{,}0283\ A)(6{,}42\ \Omega) = 0{,}946\ V$$

Observe que a *magnitude* do potencial da pilha galvânica é *diminuída* pelo potencial ôhmico. A *magnitude* do potencial da eletrólise é *aumentada* pelo potencial ôhmico. O potencial de uma pilha galvânica possui um sinal positivo, e o potencial para a eletrólise possui um sinal negativo.

Polarização de Concentração

A **polarização de concentração** ocorre quando a concentração de uma espécie criada ou consumida em um eletrodo não é a mesma na superfície do eletrodo do que no corpo da solução. *A polarização de concentração diminui a magnitude do potencial disponível de uma pilha galvânica e aumenta a magnitude do potencial requerido para a eletrólise.*

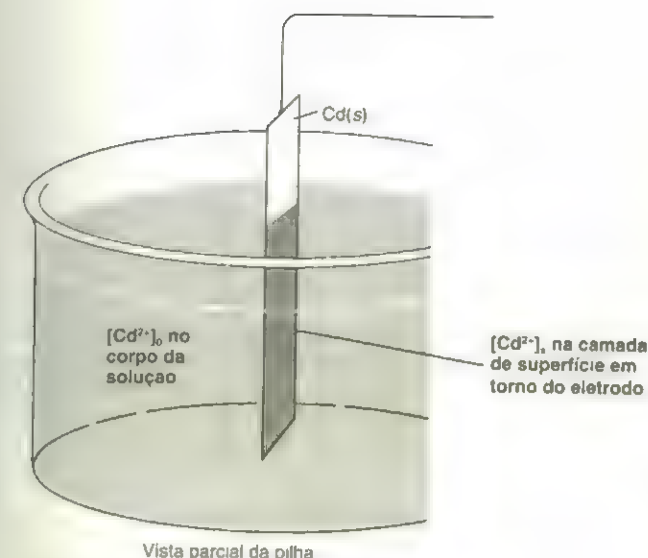


Fig. 17-2 O potencial da dupla $Cd^{2+}|Cd$ depende da concentração de Cd^{2+} na camada que envolve o eletrodo. A camada está muito exagerada nesse desenho; ela tem apenas umas poucas moléculas de espessura.

Considere o anodo de cádmio na Fig. 17-2, para o qual a oxidação é



$$Cd(s) \rightarrow Cd^{2+} + 2e^- \quad (17\text{-}7)$$

Se os íons Cd^{2+} se movem rapidamente para longe do eletrodo por difusão ou convecção, a concentração de Cd^{2+} é uniforme em toda a solução. Vamos designar a concentração de Cd^{2+} no corpo da solução como $[Cd^{2+}]_0$ e a concentração próxima à superfície do eletrodo como $[Cd^{2+}]_s$. O potencial para a Reação 17-7 depende de $[Cd^{2+}]_s$, e não de $[Cd^{2+}]_0$. Continuaremos a escrever a equação de Nernst para todas as semi-reações escritas como redução. Na sua mente, inverta a direção da Reação 17-7, e você poderá escrever o potencial do anodo como

$$E(\text{anodo}) = E°(\text{anodo}) - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Cd^{2+}]_s}\right) \quad (17\text{-}8)$$

Se $[Cd^{2+}]_s = [Cd^{2+}]_0$, o potencial do anodo é compatível com a concentração de Cd^{2+} do corpo da solução.

Se a corrente fluir tão rápido a ponto de o Cd^{2+} não conseguir escapar da vizinhança do eletrodo tão rápido quanto ele é produzido, $[Cd^{2+}]_s$ será maior do que $[Cd^{2+}]_0$. Isso é *polarização de concentração*. O potencial do anodo na Eq. 17-8 torna-se mais positivo, e o potencial da pilha [$= E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})$] torna-se mais negativo. A linha reta na Fig. 17-3 mostra o procedimento esperado do potencial ôhmico. Desvios da linha reta em correntes altas são feitos por polarização de concentração.

A polarização de concentração diminui a magnitude do potencial disponível de uma pilha galvânica e diminui a magnitude do potencial requerido para a eletrólise. Chamando o potencial adicional de E_{conc}, podemos escrever

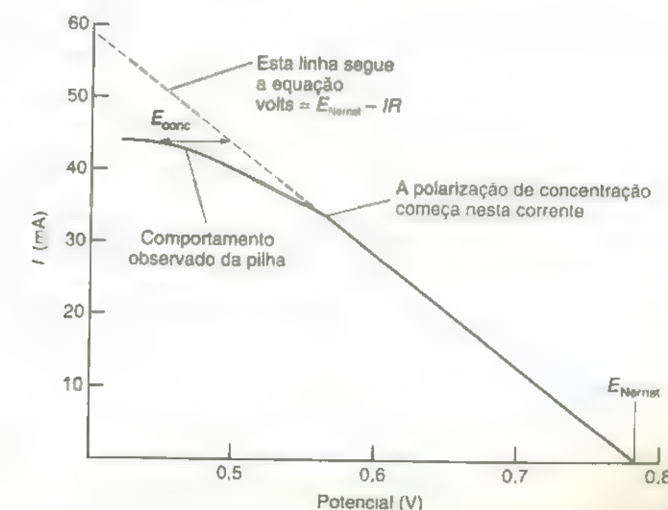


Fig. 17-3 Conduta de uma pilha galvânica, ilustrando a polarização de concentração que ocorre quando $[Cd^{2+}]_s > [Cd^{2+}]_0$. A resistência da pilha é 6,42 Ω.

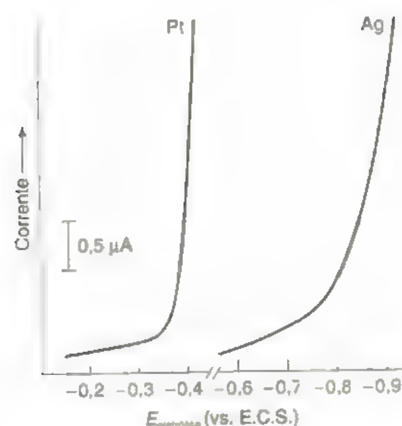


Fig. 17-4 Curva corrente-*versus*-potencial para eletrodos de Pt e de Ag em solução aquosa de H_2SO_4 livre de O_2 com pH ajustado em 3,2. Em ambos os casos, foi usado um eletrodo de referência de calomelano. [De D. Marín, F. Mendicuti, and C. Teijeiro, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, A277.]

Efeitos do potencial ôhmico e polarização de concentração

Saída da pilha galvânica: $E_{galvânico} = E_{Nernst} - IR - E_{conc}$ (17-9)

Entrada para a pilha de eletrólise: $E_{eletrólise} = -E_{Nernst} - IR - E_{conc}$ (17-10)

Para diminuir a polarização de concentração:

1. Eleve a temperatura
2. Aumente a agitação
3. Aumente a área da superfície do eletrodo
4. Mude a força iônica para aumentar ou diminuir a interação eletrostática entre o eletrodo e o íon reativo.

Os íons movem-se por difusão, convecção e forças eletrostáticas. Elevando a temperatura aumenta-se a taxa de difusão e desse modo diminui-se a polarização de concentração. A agitação mecânica transporta espécies através da pilha. Aumentando a força iônica diminuem-se as forças eletrostáticas entre os íons e o eletrodo. Todos esses fatores afetam o grau de polarização. Também, quanto maior a área superficial do eletrodo, maior será a corrente que pode ser passada sem polarização.

Sobrevoltagem

A Fig. 17-4 mostra a ação dos catodos de Pt e Ag nos quais ocorre a redução do H_3O^+.



$$H_3O^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + H_2O$$

A reação começa na realidade em aproximadamente −0,35 V em um catodo de Pt e em aproximadamente −0,8 V em um de catodo de Ag. O que ocorre aqui? Se a química é a mesma, por que não necessitam do mesmo potencial para eletrodos diferentes? Para piorar o assunto, quando foi usado um eletrodo de mercúrio no mesmo experimento, a redução não ocorreu até −1,3 V.

Sempre que a polarização de concentração está ausente e o potencial ôhmico é levado em conta, algumas eletrólises requerem a aplicação de um potencial maior que o esperado, e algumas pilhas galvânicas produzem potencial menor do que o previsto. A diferença entre o potencial esperado (após calculadas a queda por *IR* e a polarização de concentração) e o potencial observado é chamada de **sobrevoltagem** (E_{sobre}). *Quanto mais rápido você desejar conduzir uma reação de eletrodo, maior será a sobrevoltagem que deverá ser aplicada.*

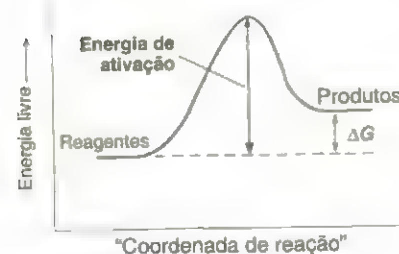


Fig. 17-5 Perfil esquemático da energia de uma reação química.

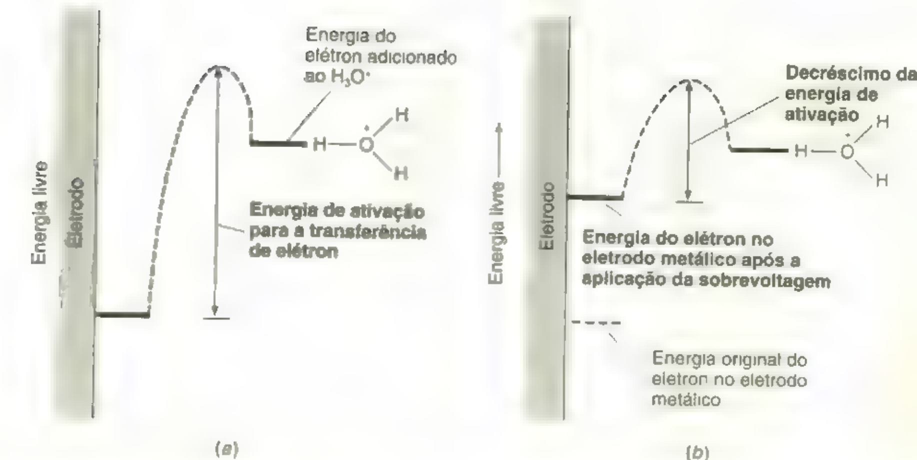


Fig. 17-6 Perfil esquemático da transferência de elétrons de um metal para o H_3O^+ (*a*) sem a aplicação de potencial; (*b*) após um potencial ser aplicado ao eletrodo. A sobrevoltagem aumenta a energia dos elétrons no eletrodo.

Efeitos do potencial ôhmico, polarização de concentração e sobrevoltagem

Saída da pilha galvânica: $E_{galvânico} = E_{Nernst} - IR - E_{conc} - E_{sobre}$ (17-11)

Entrada para a pilha de eletrólise: $E_{eletrólise} = -E_{Nernst} - IR - E_{conc} - E_{sobre}$ (17-12)

A sobrevoltagem pode ser observada para a barreira de energia de ativação para uma reação de eletrodo.[2] A energia de ativação na Fig. 17-5 é a barreira que deve ser superada antes que os reagentes possam ser convertidos nos produtos. Quanto maior a temperatura, maior será o número de moléculas com energia suficiente para superar a barreira e mais rápido se processará a reação.

A Fig. 17-6a mostra uma barreira alta evitando a transferência de elétrons de um eletrodo metálico para o H_3O^+, e a taxa é muito baixa. Se um potencial elétrico (a sobrevoltagem) é aplicado ao eletrodo, a energia dos elétrons *no eletrodo metálico* é aumentada (Fig. 17-6b). O potencial aplicado diminui a barreira que deve ser superada e aumenta a taxa de transferência de elétrons. *A sobrevoltagem é o potencial necessário para manter uma taxa particular de transferência de elétrons.* Quanto maior a taxa, maior deverá ser a sobrevoltagem. Assim, a sobrevoltagem aumenta com o aumento da *densidade de corrente* (A/m^2) (Tabela 17-1). A energia de ativação para a reação química é diferente para diferentes metais, o que explica os diferentes comportamentos dos eletrodos de Pt e Ag na Fig. 17-4.

EXEMPLO Efeitos Combinados do Potencial Ôhmico e da Sobrevoltagem

Suponha que desejamos eletrolisar I^- a I_3^- em uma solução 0,10 M de KI contendo I_3^- a $3{,}0 \times 10^{-5}$ M em pH 10,00 com P_{H_2} fixada em 1,00 atm.



$$3I^- + 2H_2O \rightarrow I_3^- + H_2(g) + 2OH^-$$

Suponha que a resistência da pilha é 2,0 Ω e a corrente é 63 mA. A sobrevoltagem do catodo é 0,38 V, e a sobrevoltagem do anodo é 0,02 V. Qual o potencial necessário para conduzir a reação?

SOLUÇÃO O potencial de Nernst é encontrado nas duas semi-reações.



Catodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E° = -0{,}828$ V



Anodo (escrito como redução): $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ $E° = 0{,}535$ V

$$E(\text{catodo}) = -0{,}828 - \frac{0{,}05916}{2}\log(P_{H_2}[OH^-]^2)$$

$$= -0{,}828 - \frac{0{,}05916}{2}\log[(1{,}00)(1{,}0 \times 10^{-4})^2] = -0{,}591 \text{ V}$$

Tabela 17-1 Sobrevoltagem (V) para a evolução de gás a várias densidades de corrente a 25 °C

	10 A/m²		100 A/m²		1 000 A/m²		10 000 A/m²	
Eletrodo	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
Pt platinizado	**0,0154**	0,398	**0,0300**	0,521	**0,0405**	0,638	**0,0483**	0,766
Pt polido	**0,024**	0,721	**0,068**	0,85	**0,288**	1,28	**0,676**	1,49
Cu	**0,479**	0,422	**0,584**	0,580	**0,801**	0,660	**1,254**	0,793
Ag	**0,4751**	0,580	**0,7618**	0,729	**0,8749**	0,984	**1,0890**	1,131
Au	**0,241**	0,673	**0,390**	0,963	**0,588**	1,244	**0,798**	1,63
Grafite	**0,5995**		**0,7788**		**0,9774**		**1,2200**	
Sn	**0,8561**		**1,0767**		**1,2230**		**1,2306**	
Pb	**0,52**		**1,090**		**1,179**		**1,262**	
Zn	**0,716**		**0,746**		**1,064**		**1,229**	
Cd	**0,981**		**1,134**		**1,216**		**1,254**	
Hg	**0,9**		**1,0**		**1,1**		**1,1**	
Fe	**0,4036**		**0,5571**		**0,8184**		**1,2915**	
Ni	**0,563**	0,353	**0,747**	0,519	**1,048**	0,726	**1,241**	0,853

FONTE: *International Critical Tables* **1929**, *6*, 339. Essa referência também fornece as sobrevoltagens para o Cl_2, Br_2 e I_2.

$$E(\text{anodo}) = 0{,}535 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}\right)$$

$$= 0{,}535 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{[0{,}10]^3}{[3{,}0\times 10^{-5}]}\right) = 0{,}490\ \text{V}$$

$$-E_{\text{Nernst}} = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) = -1{,}081\ \text{V}$$

Este é o potencial que deve ser aplicado para conduzir a eletrólise na ausência do potencial ôhmico e da sobrevoltagem. Nós o chamamos de $-E_{\text{Nernst}}$ (melhor do que E_{Nernst})* porque o calculamos para a reação de eletrólise, e não para a reação galvânica espontânea. O potencial de eletrólise requerido é

$$E_{\text{eletrólise}} = -E_{\text{Nernst}} - I{\cdot}R - \text{sobrevoltagen}$$
$$= -1{,}081 - (0{,}063\ \text{A})(2{,}0\ \Omega) - 0{,}38 - 0{,}02 = -1{,}61\ \text{V}$$

17-3 Análise Eletrogravimétrica

Na *análise eletrogravimétrica*, o constituinte em análise é depositado eletroliticamente como um sólido em um eletrodo. O aumento na massa do eletrodo nos diz quanto de constituinte estava presente.

EXEMPLO Deposição Eletrogravimétrica de Cobalto

Uma solução contendo 0,40249 g de $CoCl_2 \cdot xH_2O$ foi exaustivamente eletrolisada para depositar 0,09937 g de cobalto metálico em um catodo de platina.



$$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co(s)$$

Calcule o número de moles de água por mol de cobalto no reagente.

SOLUÇÃO Se o reagente contém apenas $CoCl_2$ e H_2O, podemos escrever

$$\text{massa de } CoCl_2 = \left(\frac{\text{massa de Co depositada}}{\text{massa atômica de Co}}\right)(\text{PM de } CoCl_2) = 0{,}21893\ \text{g}$$

$$\text{massa de } H_2O = 0{,}40249 - 0{,}21893 = 0{,}18356\ \text{g}$$

$$\frac{\text{número de moles de } H_2O}{\text{número de moles de Co}} = \frac{0{,}18356/\text{PM de } H_2O}{0{,}09937/\text{massa atômica de Co}} = 6{,}043$$

A composição do reagente é próxima a $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

*Para evitar confusão entre os sinais, lembre-se de que o efeito do potencial ôhmico, da polarização de concentração e da sobrevoltagem é sempre para aumentar a *magnitude* do potencial aplicado para a eletrólise.

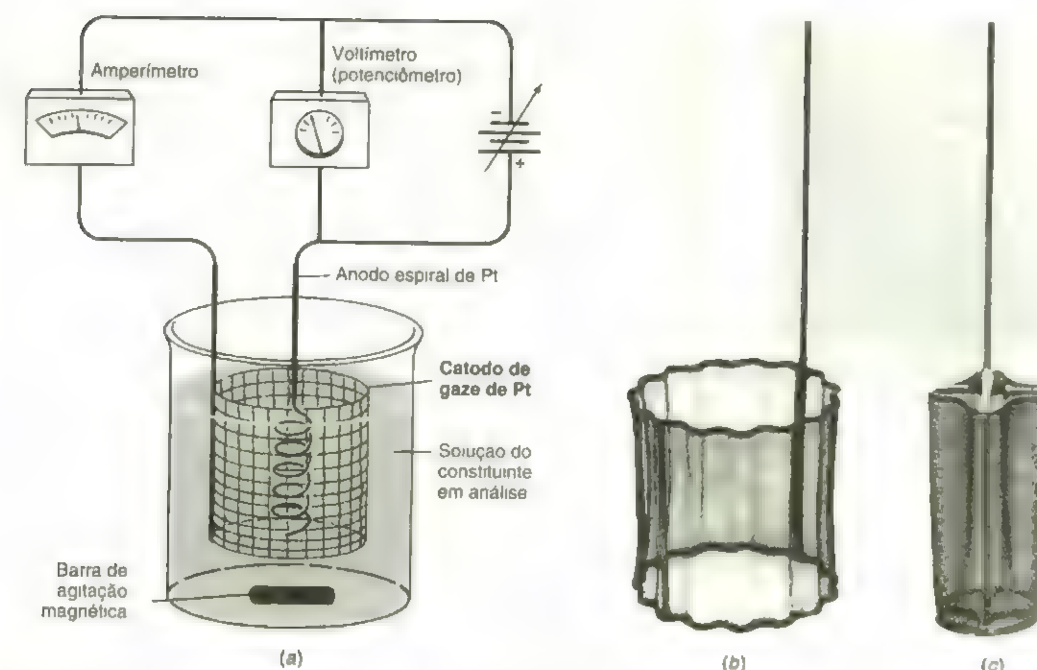


Fig. 17-7 (*a*) Análise eletrogravimétrica. O constituinte é depositado na grande tela do eletrodo de Pt. Se o constituinte é oxidado, em vez de ser reduzido, a polaridade do fornecimento de força é invertida para que a deposição sempre ocorra no eletrodo grande. (*b*) Gaze de Pt do eletrodo externo. (*c*) Eletrodo interno opcional de gaze de Pt projetado para ser girado por um motor no lugar do agitador magnético.

Um aparelho para análise eletrogravimétrica é mostrado na Fig. 17-7. O constituinte em análise é geralmente depositado sobre um catodo de gaze de Pt quimicamente inerte, cuidadosamente limpo, com uma grande área superficial.

Como você sabe quando uma eletrólise está completa? Uma maneira é observar o desaparecimento da cor em uma solução da qual espécies coloridas tais como Co^{2+} ou Cu^{2+} são removidas. Outra maneira é expor a maioria da superfície, mas não toda, do catodo à solução durante a eletrólise. Para testar se a reação está ou não completa, levante o bécher ou adicione água até que uma nova superfície do catodo seja exposta à solução. Após um período adicional de eletrólise (digamos 15 min), veja se a nova superfície do eletrodo exposta possui um depósito. Se isso ocorrer, repita o procedimento. Se não, a eletrólise terminou. Um terceiro método é remover uma pequena amostra da solução e realizar um teste qualitativo* para o constituinte em análise.



Testes para saber se a deposição já se completou:

1. desaparecimento da cor
2. deposição em uma superfície nova do eletrodo
3. teste qualitativo para o constituinte em análise na solução

A análise eletrogravimétrica pode ser simples se envolve apenas uma espécie constituinte em uma solução inerte. Na prática, ela pode ter outras **espécies eletroativas**** que interferem pela co-deposição. A água é eletroativa, decompondo-se em $H_2 + \frac{1}{2}O_2$ em um potencial suficientemente alto. Bolhas de gás no eletrodo interferem na deposição de sólidos. Por causa dessas complicações, o controle do potencial de eletrodo é importante para o sucesso da análise.

Geração eletrolítica da arsina para a indústria eletrônica. A arsina (AsH_3) é um gás extremamente tóxico essencial para a indústria eletrônica para a fabricação de arsinito de gálio e outros semicondutores. Para evitar transportar e armazenar esse gás perigoso, o AsH_3 é gerado *in situ* pela eletrólise do elemento As em solução de KOH.



$$As(s) + 3H_2O + 3e^- \rightarrow AsH_3(g) + 3OH$$

*Cuidado! Evite esse procedimento, pois, dependendo da exatidão necessária em sua análise, a retirada da amostra pode ocasionar erro significativo em seu resultado. (*N.T.*)

***Espécies eletroativas* são aquelas que podem ser oxidadas ou reduzidas em um eletrodo.

Ação do Potencial da Corrente Durante a Eletrólise

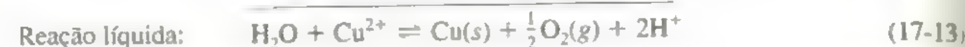
Suponha que uma solução contendo Cu^{2+} a 0,20 M e H^+ a 1,0 M é eletrolisada para depositar Cu(s) em um catodo de Pt e para liberar O_2 em um anodo plano de Pt.



$$\text{Catodo:} \quad Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$



$$\text{Anodo:} \quad H_2O \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$$



$$\text{Reação líquida:} \quad H_2O + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ \qquad (17\text{-}13)$$

Escrevendo ambas as reações como *reduções*, e supondo que o O_2 é liberado a uma pressão de 1,00 atm, calculamos simplesmente o potencial necessário para a eletrólise como

$$\begin{aligned} -E_{\text{Nernst}} &= E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) \\ &= \left\{0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right)\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}\right)\right\} \\ &= \left\{0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[0{,}20]}\right)\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{(1{,}00)^{1/2}[1{,}0]^2}\right)\right\} \\ &= -0{,}911 \text{ V} \end{aligned} \qquad (17\text{-}14)$$

Não se espera reação se o potencial aplicado for mais positivo que −0,911 V.

O procedimento atual de eletrólise é mostrado na Fig. 17-8. Em potencial baixo, é observada uma pequena **corrente residual**, embora nenhuma fosse esperada. Em −0,911 V, não ocorre nada de especial. Próximo a −2 V, a reação na realidade começa.

Por que é necessário aplicar um potencial consideravelmente mais negativo que −0,911 V para conduzir a reação a uma taxa apreciável? A principal razão é que se requer ~1 V de sobrevoltagem para a formação de O_2 no eletrodo plano de Pt (Tabela 17-1).

A corrente residual observada anterior a −2 V requer redução no catodo e uma igual quantidade de oxidação no anodo. A redução pode envolver traços de O_2 dissolvido, impurezas tais como Fe^{3+}(aq) ou óxido na superfície do eletrodo.

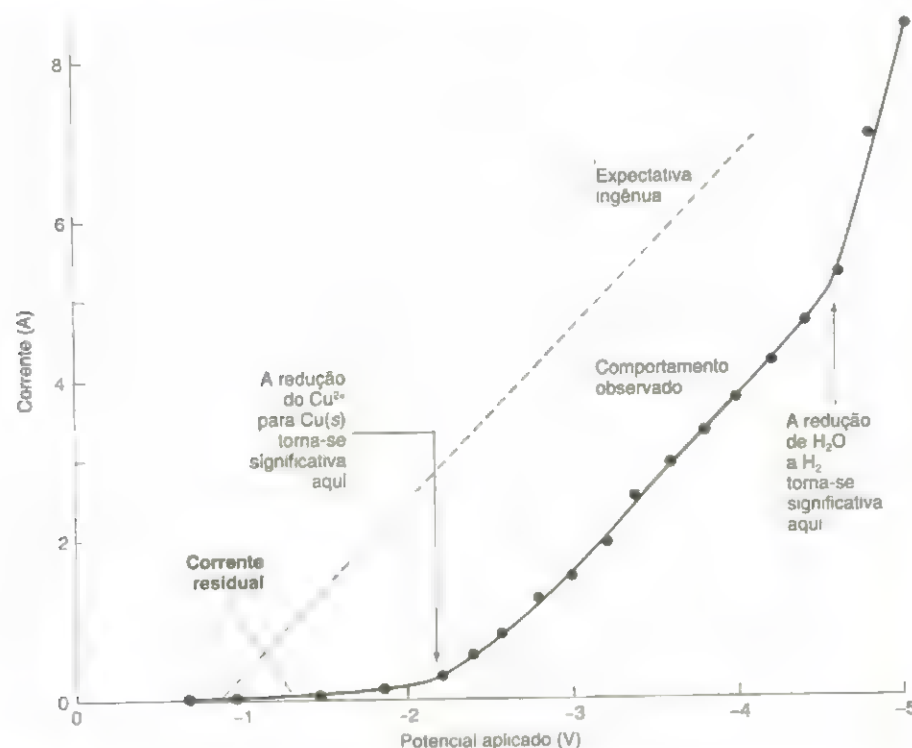


Fig. 17-8 Relação corrente-potencial observada para a eletrólise de uma solução de $CuSO_4$ 0,2 M em $HClO_4$ 1 M sob N_2, usando o aparelho mostrado na Fig. 17-7.

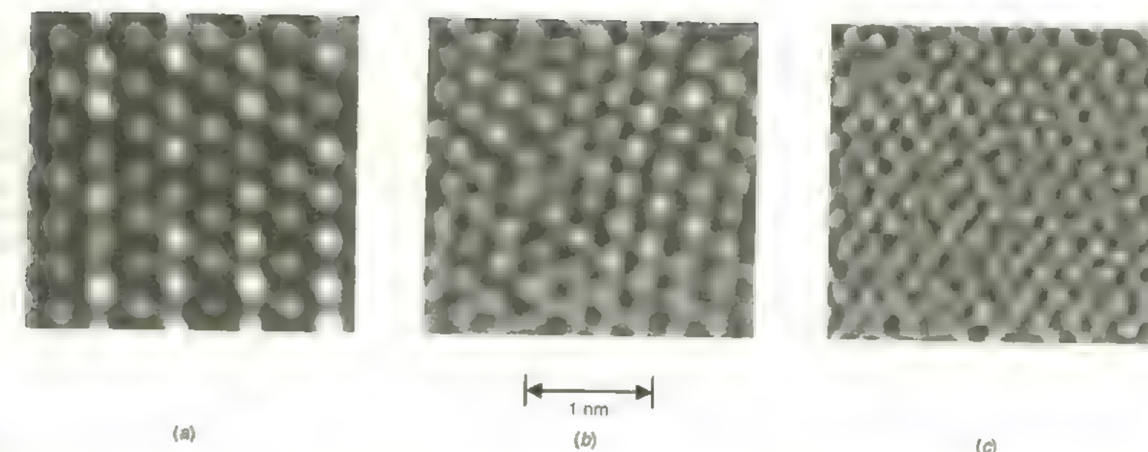


Fig. 17-9 Imagens de um microscópio de força atômica da deposição eletrolítica de Ag em uma superfície cristalina de um eletrodo de Au de uma solução contendo Ag_2SO_4 a 0,77 mM em H_2SO_4 a 0,1 M. Entrelaçamentos parcialmente preenchidos em (a) e (b) são depositados em potenciais menos negativos do que o requerido para a deposição de Ag do corpo da solução (c). [De C. Chen, S. M. Vesecky, and A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 451.]

Outra razão por que a Eq. 17-14 é simples é que, quando o cobre é depositado em um eletrodo de platina, a atividade inicial do Cu(s) é muito pequena. A Eq. 17-14 supõe que o cobre é naturalmente depositado *sobre uma superfície de cobre*, para a qual a atividade do cobre é unitária. Se em algum momento antes da deposição a atividade do Cu(s) na superfície da Pt* é 10^{-6}, então

$$\begin{aligned} -E_{\text{Nernst}} &= \left\{0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{[Cu(s)]}{[Cu^{2+}]}\right)\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}\right)\right\} \\ &= \left\{0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{[10^{-6}]}{[0{,}20]}\right)\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{(1{,}00)^{1/2}[1{,}0]^2}\right)\right\} \\ &= -0{,}733 \text{ V} \end{aligned}$$

Quando um pouco de Cu(s) tiver sido depositado, a atividade do Cu(s) será menor que a unidade e não será necessário aplicar muito mais potencial para a eletrólise.

As Figs. 17-9a e 17-9b mostram imagens de um microscópio de força atômica menores do que uma monocamada de átomos de Ag depositados sobre um catodo de ouro em potenciais menos negativos do que o necessário para a deposição do corpo de Ag. Quando a atividade do Ag(s) é menor que a unidade, a reação ocorre em potenciais menos negativos do que esperamos para a deposição de Ag(s) no corpo. A Demonstração 17-2 dá outro exemplo de um sólido metálico depositado sobre uma outra atividade que não a unidade.

Coisas Ruins Podem Acontecer em uma Pilha de Dois Eletrodos

Na ausência da polarização de concentração, o potencial para uma eletrólise inclui as contribuições do potencial ôhmico e sobrevoltagem.

$$E_{\text{eletrólise}} = \underbrace{E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})}_{-E_{\text{Nernst}}} - IR - E_{\text{sobre}} \qquad (17\text{-}15)$$

Suponha que mantemos $E_{\text{eletrólise}}$ para uma solução 0,10 M de Cu^{2+} em solução 1,0 M de HNO_3 em −2,0 V. Como Cu(s) é depositado, a concentração de Cu^{2+} diminui. Eventualmente, a polarização de concentração inicia-se e o Cu^{2+} não pode ser transportado para o catodo com rapidez suficiente para manter a corrente inicial. À medida que a corrente diminui, a magnitude do potencial ôhmico e da sobrevoltagem na Eq. 17-15 diminui. O valor do E(anodo) é razoavelmente constante como resultado da alta concentração do solvente a ser oxidado no anodo. (A reação de oxidação no anodo é $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$.)

Questão Por que o potencial ôhmico e a sobrevoltagem diminuem quando a corrente diminui?

*Note o aparecimento de [Cu(s)] nessa equação.

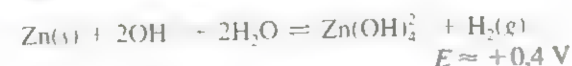
Demonstração 17-2 Moedas[3] de Prata e Ouro

Essa demonstração é divertida de se fazer e ilustra uma força incomum de condução termodinâmica para a deposição de um sólido metálico em uma superfície metálica. As moedas de centavos americanas (*pennies*) são muito pequenas para serem vistas em uma sala de aula inteira, então a demonstração é mais bem realizada por pequenos grupos de estudantes.

Adicione uma espátula de zinco granulado a uma solução de NaOH a 5%pp em um bécher de 50 mL e aqueça a mistura até uma leve ebulição. Uma altura de 5 a 10 mm de líquido é o suficiente. Usando uma tenaz ou uma pinça, coloque cuidadosamente uma moeda brilhante dentro do bécher e observe o que acontece. Dentro de alguns minutos (com aquecimento contínuo e agitação ocasional), a moeda irá ficar prateada. Remova a moeda com uma pinça, lave-a com água e coloque-a em uma placa de aquecimento em temperatura média. Dentro de mais ou menos um minuto, a moeda prateada se tornará dourada (Prancha 11, encarte em cores).

A explicação:

1. A primeira etapa é a dissolução do Zn com evolução de H_2:



$$Zn(s) + 2OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + H_2(g) \qquad E \approx +0{,}4\ V$$

2. A segunda etapa parece ser $Zn(OH)_4^{2-}$ depositando $Zn(s)$ (a cor prateada) sobre a superfície do Cu da moeda. Não há força de direção termodinâmica para essa reação. Na verdade, o depósito não é $Zn(s)$, mas a liga zinco-cobre, γ-bronze, que é estável quando o conteúdo de zinco é >45%. As semi-reações são



$$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(\text{em } \gamma\text{-bronze}) + 4OH^-$$



$$Zn(s) + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$



$$\text{Líquido:} \quad Zn(s) \rightleftharpoons Zn(\text{em } \gamma\text{-bronze}) \qquad E \approx +1{,}1\ V$$

3. Quando a moeda é aquecida, o Zn se difunde para dentro da moeda e produz a mais familiar liga dourada, α-bronze, que é estável quando o conteúdo de zinco é <35%.

Questão Os mesmos resultados são observados se a solução de NaOH é substituída por uma solução de $ZnCl_2$ a 1 M. Qual é a química na Etapa 2 se é usado o $ZnCl_2$?

Para o descarte, decante a solução de NaOH do Zn e lave o Zn várias vezes com água. Neutralize os líquidos combinados com H_2SO_4 e despeje a solução na pia. Guarde o Zn para futuras demonstrações.

Se $E_{eletrólise}$ (que é o potencial atual aplicado à pilha de eletrólise) e E(anodo) são constantes na Eq. 17-15 e se *IR* e a sobrevoltagem diminuem em magnitude, então o E(catodo) *tornar-se-á mais negativo* para manter a igualdade algébrica. O E(catodo) cai na Fig. 17-10 para −0,4 V, no qual o H_3O^+ é reduzido a H_2. À medida que E(catodo) cai de +0,3 V para −0,4 V, outros íons tais como Co^{2+}, Sn^{2+} e Ni^{2+} podem ser reduzidos. Em geral, então, *quando $E_{eletrólise}$ é constante, o potencial do catodo flutua para valores negativos, e qualquer soluto que se reduza mais facilmente do que o H^+ será eletrolisado.*

Para evitar que o potencial do catodo se torne tão baixo que íons involuntários sejam reduzidos, um **despolarizador*** catódico como o NO_3^- é adicionado à solução. O despolarizador catódico é mais facilmente reduzido do que o H_3O^+:



$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

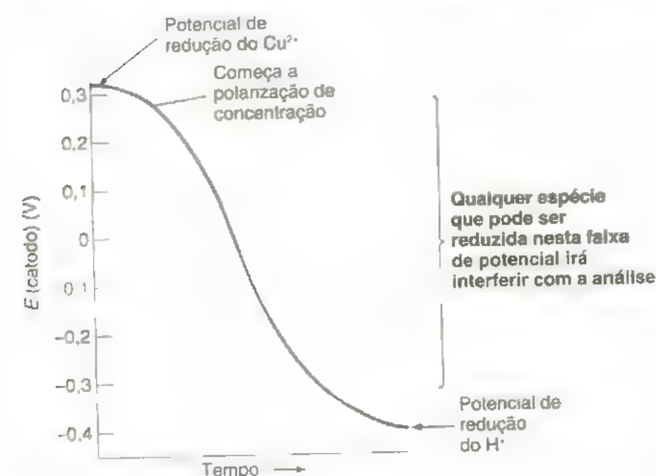


Fig. 17-10 Variações do E(catodo) com o tempo quando a eletrólise é conduzida em uma pilha de dois eletrodos com um potencial constante entre os eletrodos.

*Um *despolarizador catódico* é reduzido preferencialmente ao solvente. Para reações de *oxidação*, os *despolarizadores anódicos* incluem N_2H_4 (hidrazina) e NH_2OH (hidroxilamina).

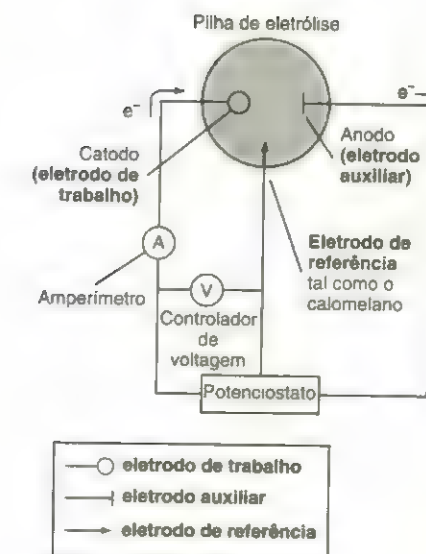


Fig. 17-11 Circuito usado para eletrólise com potencial controlado com uma pilha de três eletrodos.

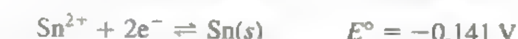
Eletrólise de Potencial Controlado com uma Pilha de Três Eletrodos

A pilha de três eletrodos na Fig. 17-11 mantém um *potencial de catodo constante* e desse modo aumenta muito a seletividade da eletrólise. O eletrodo no qual a reação de interesse ocorre é chamado de **eletrodo de trabalho**. Um eletrodo de calomelano serve como **eletrodo de referência** em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho pode ser medido. O **eletrodo auxiliar** (também chamado de *contra-eletrodo*) é o suporte de corrente associado do eletrodo de trabalho. Uma corrente significativa flui entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. Uma corrente desprezível flui até o eletrodo de referência; seu potencial, portanto, não é afetado pelo potencial ôhmico, pela polarização de concentração e pela sobrevoltagem. Ele realmente mantém um potencial de referência constante. Em uma **eletrólise com potencial controlado**,* o potencial entre os eletrodos de referência e de trabalho é mantido *constante* por um sistema eletrônico chamado **potenciostato**.

Para ver por que um potencial de catodo constante permite a deposição seletiva do constituinte em análise, considere uma solução contendo Cu^{2+} a 0,1 M e Sn^{2+} a 0,1 M. Dos potenciais-padrão a seguir, esperamos que o Cu^{2+} seja reduzido mais facilmente que o Sn^{2+}.



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\circ = 0{,}339\ V$$



$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s) \qquad E^\circ = -0{,}141\ V$$

O potencial de catodo no qual o Cu^{2+} é obrigado a se reduzir é

$$E(\text{catodo}) = 0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{0{,}1}\right) = 0{,}31\ V$$

Se 99,99% do Cu^{2+} forem depositados, a concentração de Cu^{2+} remanescente em solução deverá ser 10^{-5} M, e o potencial de catodo necessário para continuar a redução deverá ser

$$E(\text{catodo}) = 0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{10^{-5}}\right) = 0{,}19\ V$$

Em um potencial de catodo de 0,19 V, então, espera-se uma deposição completa do cobre. O Sn^{2+} será reduzido nesse potencial? Para depositar $Sn(s)$ de uma solução contendo Sn^{2+} a 0,1 M, é necessário um potencial de catodo de −0,17 V.

$$E(\text{catodo, para redução do } Sn^{2+}) = -0{,}141 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{[Sn^{2+}]}\right) \qquad (17\text{-}16)$$

$$= -0{,}141 - \frac{0{,}05916}{2}\log\left(\frac{1}{0{,}1}\right) = -0{,}17\ V$$

*Na *eletrólise com potencial controlado*, há um potencial constante entre os eletrodos de trabalho e de referência. Na abertura deste capítulo, o detector cromatográfico utiliza a eletrólise com potencial controlado com um eletrodo de trabalho de Cu, um eletrodo auxiliar de aço polido e um eletrodo de referência de Ag|AgCl.

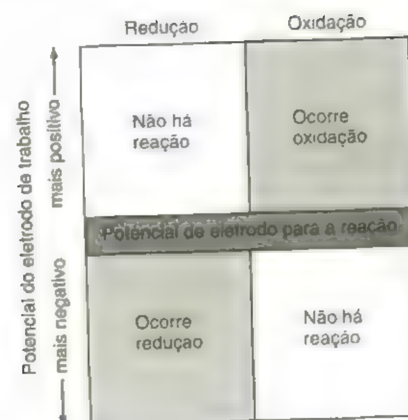


Fig. 17-12 Ocorre *redução* no eletrodo de trabalho com potencial mais *negativo* do que o necessário para iniciar a reação. A *oxidação* ocorre no eletrodo de trabalho com potencial mais *positivo* do que o necessário para iniciar a reação.

Não esperamos a redução do Sn^{2+} em um potencial de catodo mais positivo que −0,17 V.
Se o potencial de *catodo* é mantido próximo a 0,19 V, mais de 99,99% do Cu^{2+} reagem sem a deposição do Sn^{2+}.
Por outro lado, se uma pilha de dois eletrodos for usada com um potencial constante entre os eletrodos de trabalho
e auxiliar, o potencial de catodo irá se comportar como mostrado na Fig. 17-10, e o Sn^{2+} será reduzido. O ônus da
obtenção de uma redução seletiva com a pilha de três eletrodos decorre de que a reação é mais lenta quando está
próxima do final.

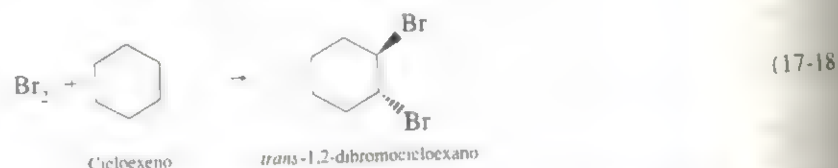
Reações de *redução* ocorrem nos potenciais do eletrodo de trabalho que são mais *negativos* do que o exigido
para iniciar a reação. *Oxidações* ocorrem quando o potencial do eletrodo de trabalho é mais *positivo* do que o neces-
sário para iniciar a reação (Fig. 17-12).

17-4 Análise Coulométrica

A *coulometria* é baseada na contagem do número de elétrons usados em uma reação química. Por exemplo, o cicloexeno pode ser titulado com Br_2 gerado pela oxidação eletrolítica do Br^-.



$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad (17\text{-}17)$$



$$Br_2 + \text{Cicloexeno} \rightarrow \textit{trans}\text{-1,2-dibromocicloexano} \qquad (17\text{-}18)$$

A solução inicial contém uma quantidade desconhecida de cicloexeno e uma grande quantidade de Br^-. Quando a
Reação 17-17 produzir Br_2 o suficiente para reagir com todo o cicloexeno, o número de moles de elétrons liberados
na Reação 17-17 é igual ao dobro do número de moles de Br_2, e, portanto, o dobro do número de moles de cicloexeno.

A reação é conduzida *em uma corrente constante* com o aparelho na Fig. 17-13. O Br_2 gerado no anodo de Pt na
esquerda imediatamente reage com o cicloexeno. Quando todo o cicloexeno tiver sido consumido, a concentração
de Br_2 na solução aumenta repentinamente, assinalando o final da reação.

O aumento na concentração de Br_2 é detectado *amperometricamente** pelo uso do circuito mostrado à direita na
Fig. 17-13. Um pequeno potencial (~0,25 V) é aplicado entre os dois eletrodos na direita. Esse potencial não é su-
ficiente para eletrolisar qualquer soluto; assim, apenas uma pequena corrente residual de detecção de < 1 μA flui
através do amperímetro (dispositivo que mede a corrente elétrica). Quando o cicloexeno é consumido (no ponto de
equivalência), $[Br_2]$ aumenta repentinamente, e a corrente do detector flui em virtude das reações.**



Anodo detector: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$



Catodo detector: $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$

Na prática, primeiro, na ausência de cicloexeno, é gerado Br_2 suficiente para fornecer uma corrente no detector
de 20,0 μA. Quando é adicionado cicloexeno, a corrente do detector diminui para um valor muito pequeno porque
o bromo é consumido. Então é produzido bromo pelo circuito coulométrico, e o ponto final é considerado quando o

***Amperometria** é uma técnica analítica baseada na medida da corrente elétrica.
**Tanto Br_2 quanto Br^- devem estar presentes na solução para que ocorram as reações do anodo e do catodo do detector. Antes do ponto de equivalência, há uma grande quantidade de Br^-, mas praticamente não há Br_2.

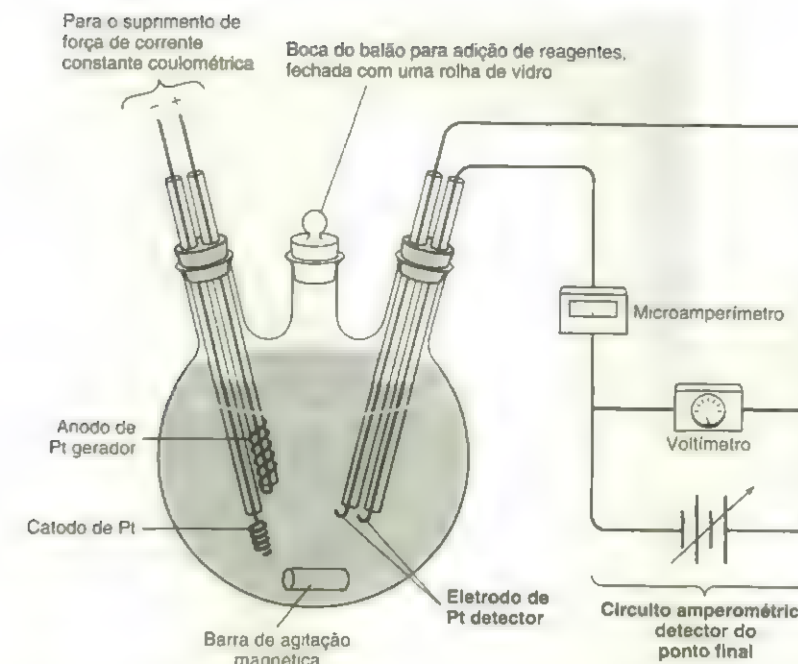


Fig. 17-13 Aparelho para titulação coulométrica do cicloexeno com Br_2. A solução contém cicloexeno, solução 0,15 M de KBr, e solução 3 mM de acetato mercúrico em uma mistura de solventes de ácido acético, metanol e água. O acetato mercúrico catalisa a adição de Br_2 à olefina. [Adaptado de D. H. Evans, *J. Chem. Ed.* **1968**, *45*, 88.]

detector atinge novamente 20,0 μA. Como a reação é iniciada com a presença de Br_2, impurezas que podem reagir com Br_2 antes da adição do constituinte são eliminadas.

A corrente de eletrólise (não confundir com a corrente do detector) para os eletrodos formadores de bromo pode ser controlada por uma chave operada manualmente. Quando a corrente do detector se aproxima de 20,0 μA, você fecha a chave por intervalos cada vez menores. Isso é análogo à adição de titulante gota a gota de uma bureta próximo ao final da titulação. A chave no circuito coulométrico serve como uma "torneira" para a adição de Br_2 à reação.

EXEMPLO Cálculos Coulométricos

O volume de 2,000 mL de uma solução contendo 0,6113 mg de cicloexeno/mL é titulado no aparelho da Fig. 17-13. Se o coulômetro tem uma corrente constante de 4,825 mA, quanto tempo é necessário para se completar a titulação?

SOLUÇÃO A quantidade de cicloexeno é

$$\frac{(2{,}000\ \text{mL})(0{,}6113\ \text{mg/mL})}{(82{,}146\ \text{mg/mmol})} = 0{,}01488\ \text{mmol}$$

Nas Reações 17-17 e 17-18, cada mol de cicloexeno requer 1 mol de Br_2, o qual por sua vez requer 2 moles de elétrons. Para que 0,01488 mmol de cicloexeno reaja, deverão fluir 0,02976 mmol de elétrons. Da Eq. 17-2, podemos escrever

$$\text{número de moles de } e^- = \frac{I \cdot t}{F} \Rightarrow t = \frac{(\text{número de moles de } e^-)F}{I}$$

$$t = \frac{(0{,}02976 \times 10^{-3}\ \text{mol})(96485\ \text{C/mol})}{(4{,}825 \times 10^{-3}\ \text{C/s})} = 595{,}1\ \text{s}$$

Ela irá requerer apenas 10 min para completar a reação.

Esse exemplo ilustra a exatidão e a sensibilidade propiciadas pelas titulações coulométricas. Um coulômetro comercial libera corrente com uma precisão de ~0,1% (Fig. 17-14). Com extremo cuidado, o valor da constante de Faraday foi medido para dentro de diferentes partes por milhão por coulometria.[4] Reagentes instáveis tais como Ag^{2+}, Cu^+, Mn^{3+} e Ti^{3+} podem ser gerados e usados em um único vaso.



Fig. 17-14 Coulômetro comercial (à direita) para a detecção de CO_2. A unidade à esquerda é usada para acidificar carbonatos inorgânicos e passar o CO_2 liberado dentro do coulômetro. O coulômetro também pode ser acoplado a uma câmara de combustão para a análise de carbono em compostos orgânicos. Uma modificação do coulômetro é usada para medir sulfitos ou sulfeto de hidrogênio [J. Greyson and S. Zeller, *Am. Lab.*, July 1987, p. 44]. A medição do sulfito é importante porque sua utilização como conservante de alimentos causa reações alérgicas em 5% a 10% das pessoas com asma. [Foto cortesia UIC, Inc., Joliet, IL.]

Tipos de Coulometria

A coulometria emprega uma *corrente constante* ou um *potencial controlado*. Métodos de corrente constante, como o do exemplo anterior do Br_2/cicloexeno, são chamados de **titulações coulométricas**. Se conhecemos a corrente e o tempo de reação, sabemos quantos coulombs passaram.

$$q = I \cdot t \qquad (17\text{-}18)$$

A coulometria com potencial controlado (com eletrodos de trabalho, de referência e auxiliares) é mais seletiva do que a coulometria de corrente constante. Na coulometria de potencial controlado, a corrente diminui exponencialmente à medida que a concentração do constituinte em análise diminui. Como a corrente não é constante, a carga é medida pela integração da corrente sobre o tempo da reação.*

$$Q = \int_0^t I\,dt \qquad (17\text{-}19)$$

*O número de coulombs é igual à área sob a curva da corrente *versus* tempo.

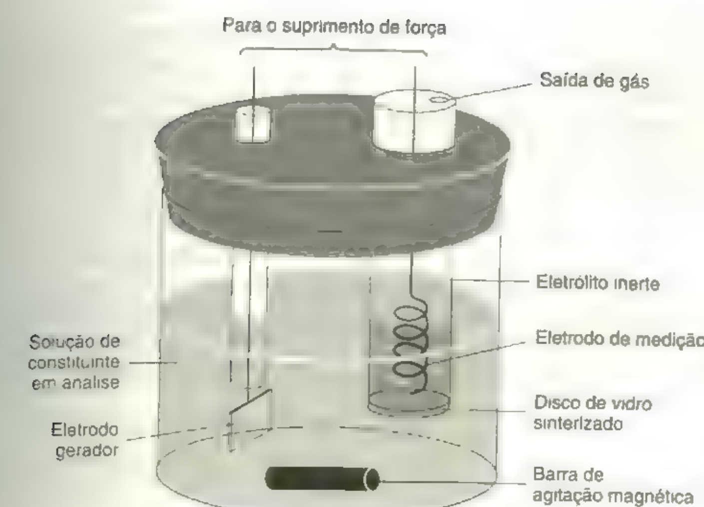


Fig. 17-15 Pilha mostrando como um eletrodo pode ser isolado de um constituinte em análise. Os íons fluem dos poros do disco de vidro sinterizado. O nível do líquido no compartimento do eletrodo de medição deverá ser maior do que o líquido no reator para que a solução do constituinte em análise não flua para dentro do compartimento do eletrodo de medição.

Questão Por que a pilha de três eletrodos é mais seletiva do que a pilha de dois eletrodos?

Em coulometria com potencial controlado, o ponto de equivalência nunca é atingido porque a corrente decai exponencialmente. Entretanto, você pode se aproximar do ponto de equivalência permitindo que a corrente decaia a um valor fixado arbitrariamente. Por exemplo, a corrente (*acima* da corrente residual) será idealmente 0,1% do seu valor inicial quando 99,9% do constituinte tiverem sido consumidos.

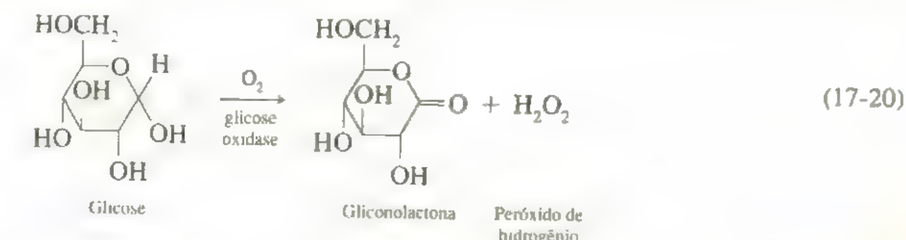
Separação das Reações do Anodo e do Catodo

Na Fig. 17-13, a espécie reativa (Br_2) é gerada no anodo (o anodo de trabalho). Os produtos do catodo (H_2 do solvente e Hg do catalisador) não interferem com a reação do Br_2 e com o cicloexeno. Em alguns casos, no entanto, o H_2 ou Hg podem reagir com o constituinte em análise. Então, é aconselhável separar o eletrodo auxiliar do corpo da solução, usando a pilha da Fig. 17-15. Um agente oxidante, por exemplo, pode ser gerado no eletrodo da esquerda operando como um anodo. O H_2 gasoso produzido no catodo borbulha inocuamente fora da câmara do catodo sem se misturar com o corpo da solução.

17-5 Mediadores

Uma condição necessária para a análise coulométrica é que a reação analítica proceda com eficiência eletroquímica de 100%. Isto é, todos os elétrons que fluem através do circuito devem resultar na oxidação ou redução do constituinte em análise. Se os elétrons forem sifonados para reações paralelas, a medição do total de coulombs será inexpressiva. Embora algumas reações consigam esse requisito, a maioria incorpora um **mediador*** para melhorar a eficiência.

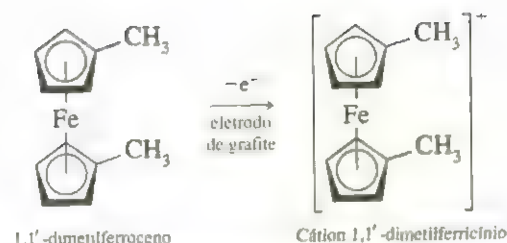
Um exemplo do uso de mediadores é no monitoramento de glicose no sangue de pacientes diabéticos. Um eletrodo usado para detectar glicose contém a *enzima* glicose oxidase covalentemente ligada a uma superfície de grafite.[5] Essa enzima catalisa a oxidação da glicose dentro de células vivas. O peróxido de hidrogênio formado pela reação é medido com um sistema de eletrodo amperométrico. O número de moles de peróxido de hidrogênio produzido pela reação enzimática é igual ao número de moles de glicose presentes na amostra de sangue.



(17-20)

O O_2 na Reação 17-20 oxida a enzima, a qual por sua vez oxida a glicose. Infelizmente, a reação requer mais O_2 do que está geralmente presente no sangue. Logo, o procedimento utiliza o mediador 1,1′-dimetilferroceno para oxidar a enzima.

*Um *mediador* transporta elétrons quantitativamente entre o constituinte em análise e o eletrodo de trabalho. O mediador em si não sofre reação líquida

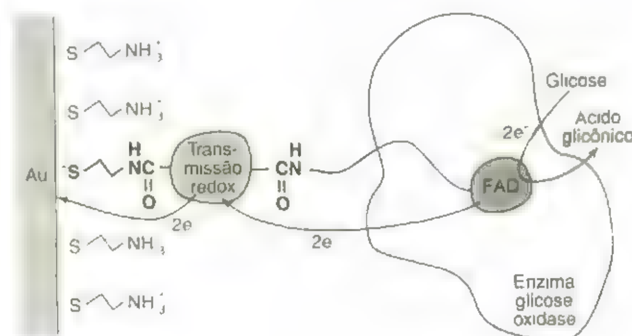


A enzima não reage no eletrodo porque o sítio redox é muito profundo dentro da enzima. O ferroceno* é oxidado ao íon ferricínio no eletrodo. O íon ferricínio se difunde para a enzima e a oxida, e ela pode então oxidar a glicose. O íon ferricínio é reduzido novamente a ferroceno, o qual pode ser novamente oxidado para repetir o processo. O Boxe 17-1 descreve outra maneira de se produzir o contato elétrico entre uma enzima e um eletrodo.

Boxe 17-1 Fio Elétrico de Enzimas Redox

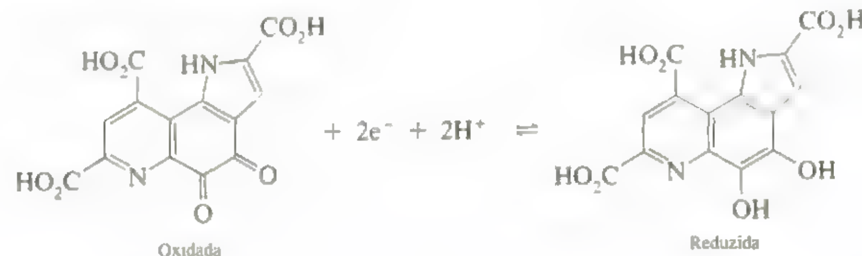
A enzima glicose oxidase utilizada nos aparelhos de medição de glicose não pode transferir elétrons eficientemente a um eletrodo na ausência de um mediador. O centro redox na enzima é situado profundamente dentro da proteína, e a enzima grande se difunde muito lentamente para fazer contato freqüente de qualquer jeito com o eletrodo. Um método engenhoso para promover a transferência eficiente de elétrons é "ligar" a enzima diretamente a um eletrodo.[6]

O diagrama mostra um fio molecular conectando o eletrodo de Au na esquerda ao cofator redox flavina adenina dinucleotídeo (FAD) na enzima na direita. A ligação ao Au é através de uma *monocamada de autoligação* de moléculas —$SCH_2CH_2NH_3^+$. (Moléculas de enxofre espontaneamente cobrem uma superfície de Au pura.) No centro do fio há uma molécula de *transmissão redox* que possui três grupos carboxílicos. Um grupo carboxílico forma uma ligação amida ao ligante enxofre, e o outro grupo carboxílico é covalentemente ligado à molécula de FAD alojada do lado ativo da enzima.



Quando a glicose é oxidada, ela libera $2e^-$ para o cofator FAD. Na ausência de um oxidante ou um eletrodo para receber os elétrons, a reação pára. Na enzima ligada, os elétrons são eficientemente transferidos ao transmissor redox na reação seguinte.

Molécula de transmissão redox:



Se o eletrodo de Au é depositado em +0,2 V (contra E.C.S.), os elétrons são transferidos de um transmissor redox para o eletrodo. O transmissor e o FAD são assim completamente oxidados e estão prontos para reagir com a próxima desafortunada molécula de glicose que se afasta. Esse sistema oxida a glicose na máxima taxa teórica para um eletrodo recoberto com uma monocamada de enzima completamente empacotada.

Eletricamente, fios de enzima são utilizados em sensores para análise clínica e detectores cromatográficos específicos para bases tais como glicose, lactato, acetilcolina e colina.[7]

*O ferroceno contém anéis aromáticos de cinco membros horizontalmente, semelhante ao benzeno. Cada anel formalmente carrega uma carga negativa, assim o estado de oxidação do ferro é +2. O átomo de ferro se situa no meio da face de cada anel. Devido à sua forma, esse tipo de molécula é chamado de *complexo sanduíche*.

Termos para Compreensão

ampère	coulometria	eletrólise	polarização de concentração
amperometria	despolarizador	eletrólise de potencial controlado	potencial ôhmico
análise eletrogravimétrica	eletrodo auxiliar	espécies eletroativas	potenciostato
corrente residual	eletrodo de referência	mediador	sobrevoltagem
coulomb	eletrodo de trabalho		titulação coulométrica

Resumo

Na eletrólise, uma reação química é forçada a ocorrer pelo fluxo de eletricidade através da pilha. O número de moles de elétrons que fluem através da pilha é dado por It/F, em que I é a corrente, t é o tempo e F é a constante de Faraday. O potencial que deve ser aplicado a uma pilha de eletrólise é maior do que o potencial de equilíbrio predito pela equação de Nernst por causa de três fatores:

1. O potencial ôhmico (= IR) é a voltagem necessária para vencer a resistência interna da pilha.
2. A polarização de concentração descreve a condição na qual a concentração da espécie eletroativa próxima a um eletrodo não é a mesma que a concentração no corpo da solução. Ela sempre se opõe à reação desejada e requer um potencial de maior magnitude a ser aplicado.
3. A sobrevoltagem é o potencial requerido para vencer a energia de ativação de uma reação de eletrodo. Uma maior sobrevoltagem é necessária para conduzir uma reação a uma taxa mais rápida.

Em análise eletrogravimétrica, o constituinte em análise é eletroliticamente depositado em um eletrodo, cujo aumento na massa é então medido. Com uma voltagem constante entre os eletrodos de trabalho e auxiliar de uma pilha de dois eletrodos, a eletrólise não é muito seletiva. Maior seletividade resulta de uma eletrólise com potencial controlado em uma pilha de três eletrodos, na qual um potencial constante é imposto entre os eletrodos de trabalho e referência.

Na coulometria, a quantidade de elétrons necessários para efetuar uma reação química é usada para medir a quantidade de constituinte. Titulações coulométricas são realizadas com uma corrente constante. O tempo necessário para completar a reação é uma medida direta do número de elétrons consumidos. O ponto final pode ser encontrado por qualquer meio convencional, mas a amperometria é especialmente apropriada. Mediadores de reação são quase sempre necessários para transferir elétrons entre o eletrodo e o constituinte em análise. A coulometria com potencial controlado é inerentemente mais seletiva do que a coulometria de corrente constante, porém mais lenta. A medição dos elétrons consumidos na reação é realizada pela integração eletrônica da curva da corrente *versus* o tempo.

Exercícios

17-A. Suponha que a seguinte pilha, produzindo um potencial constante de 1,02 V, é usada para acender uma lâmpada com uma resistência de 2,8 Ω:

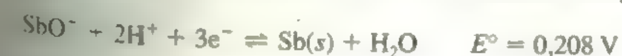


$$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$$

Quantas horas são necessárias para 5,0 g de zinco serem consumidos?

17-B. Uma solução diluída de Na_2SO_4 é eletrolisada com um par de eletrodos planos de Pt a uma densidade de corrente de 100 A/m² e uma corrente de 0,100 A. Os produtos da eletrólise são $H_2(g)$ e $O_2(g)$. Calcule o potencial necessário se a resistência da pilha é 2,00 Ω e não há polarização de concentração. Suponha que H_2 e O_2 são ambos produzidos a 1,00 atm. Qual será a sua resposta se os eletrodos de Pt forem substituídos por eletrodos de Au?

17-C. **(a)** Qual a porcentagem de Cu^{2+} em uma solução a 0,10 M que pode ser reduzida eletroliticamente antes de o SbO^+ a 0,010 M na mesma solução iniciar a redução em pH 0,00? Considere a reação

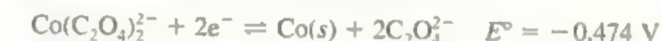


$$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O \qquad E° = 0{,}208 \text{ V}$$

(b) Em qual potencial de catodo (contra Ag|AgCl saturado) a deposição de Sb(*s*) irá começar?

17-D. Calcule o potencial de catodo (contra E.C.S.) necessário para reduzir a concentração de cobalto(II) para 1,0 μM em cada uma das soluções a seguir. Em cada caso, Co(*s*) é o produto da reação.

(a) Uma solução contendo $HClO_4$ a 0,10 M.
(b) Uma solução contendo $C_2O_4^{2-}$ a 0,10 M.



$$Co(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2C_2O_4^{2-} \qquad E° = -0{,}474 \text{ V}$$

Essa questão pede que você encontre o potencial em que $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ será 1,0 μM.
(c) Uma solução contendo EDTA a 0,10 M em pH 7,00.

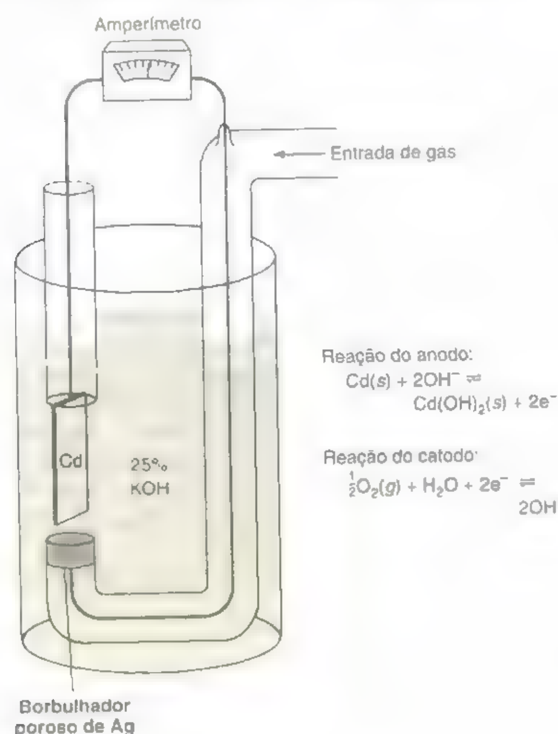
17-E. Íons que reagem com Ag^+ podem ser determinados eletrogravimetricamente pela deposição em um anodo de trabalho de prata (usando um catodo auxiliar inerte e um eletrodo de referência de calomelano):



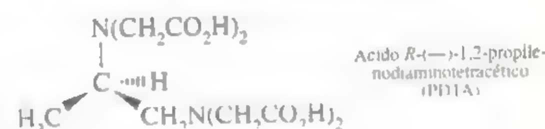
$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

(a) Qual será a massa final de um anodo de prata usado para eletrolisar 75,00 mL de uma solução 0,02380 M de KSCN se a massa inicial do anodo é de 12,4638 g?
(b) Em que potencial de eletrólise da pilha $AgBr(s)$ será depositada uma solução 0,10 M de Br^-? (Considere desprezível o fluxo de corrente, de modo que não haverá potencial ôhmico, polarização de concentração e sobrevoltagem.)
(c) É teoricamente possível separar 99,99% de KI a 0,10 M de KBr a 0,10 M por eletrólise com potencial de anodo controlado?

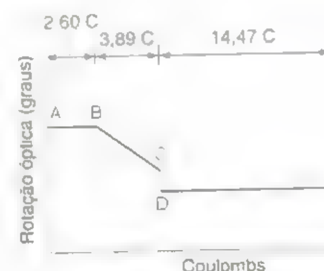
17-F. A pilha galvânica desenhada a seguir pode ser usada para medir a concentração de O_2 em gases. O oxigênio é quantitativamente reduzido à medida que passa pelo borbulhador de prata porosa, e o Cd é oxidado a Cd^{2+} para completar a pilha. Suponha que um gás a 293 K e 1,00 atm é borbulhado através da pilha a uma taxa constante de 30,0 mL/min. Quanta corrente irá ser medida se o gás contém 1,00 ppt ou 1,00 ppm (vol/vol) de O_2?



17-G. O ligante ácido *R*-(—)-1,2-propilenodiaminotetracético (PDTA) é um parente opticamente ativo do EDTA.[8]



Esse quelato tem uma rotação óptica negativa a 365 nm e dá origem a complexos metálicos com rotações ópticas positivas. A reação do PDTA com um metal pode ser estudada pela observação de mudanças na rotação óptica da solução.



Para a titulação coulométrica mostrada aqui, a solução inicial contém PDTA e excesso de Hg^{2+}. Entre os pontos A e B, o Hg^{2+} é reduzido a $Hg(l)$, que não tem efeito sobre a rotação óptica. Entre os pontos B e C, o $Hg(PDTA)^{2-}$ é reduzido a $Hg(l)$ mais $PDTA^{4-}$, diminuindo desse modo a rotação óptica. Um excesso de $Hg(PDTA)^{2-}$ permanece em solução no ponto C. Quando uma solução do constituinte contendo Zn^{2+} é adicionada, o Zn^{2+} desloca o Hg^{2+} do PDTA, mudando a rotação óptica de C para D. Então a redução coulométrica do Hg^{2+} liberado é realizada após o ponto D. No ponto E, o Hg^{2+} livre é esgotado e o $Hg(PDTA)^{2-}$ começa a ser reduzido, diminuindo a rotação óptica mais uma vez. Em um experimento típico, 2,000 mL de uma solução de Zn^{2+} foram adicionados à pilha no ponto C. A partir das medidas de coulomb em cada região, calcule a molaridade de Zn^{2+} na solução desconhecida.

Problemas

Eletrólise e Por que o Potencial Muda Quando a Corrente Flui

17-1. Qual é a diferença entre uma pilha galvânica e uma pilha de eletrólise?

17-2. Por que o potencial ôhmico é subtraído nas Eqs. 17-5 e 17-6, em vez de ser somado em uma e subtraído em outra?

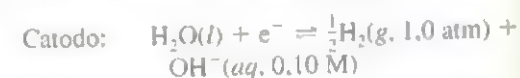
17-3. Explique o que é polarização de concentração.

17-4. Por que a sobrevoltagem aumenta com a densidade da corrente?

17-5. Quantas horas são necessárias para que 0,100 mol de elétrons flua por um circuito se a corrente é 1,00 A?

17-6. A mudança de energia livre padrão para a formação de $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ de $H_2O(l)$ é $\Delta G° = +237,19$ kJ. Calcule o potencial padrão $E°$ necessário para decompor a água em seus elementos por eletrólise. Qual o significado da palavra *padrão* nesta questão?

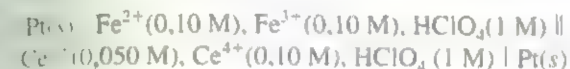
17-7. Considere as seguintes reações de eletrólise:


Catodo: $H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g, 1,0\ atm) + OH^-(aq, 0,10\ M)$


Anodo: $Br^-(aq, 0,10\ M) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + e^-$

(a) Calcule o potencial de equilíbrio necessário para conduzir a reação líquida se há um fluxo desprezível de corrente.
(b) Suponha que a pilha possui uma resistência de 2,0 Ω e uma corrente de 100 mA está fluindo. Qual o potencial necessário para vencer a resistência da pilha? Este é o potencial ôhmico.
(c) Suponha que a reação do anodo possua uma sobrevoltagem (energia de ativação) de 0,20 V e que a sobrevoltagem do catodo seja de 0,40 V. Que potencial é necessário para vencer esses efeitos combinados com os de (a) e (b)?
(d) Suponha que ocorra a polarização de concentração. A concentração de OH^- na superfície do catodo aumenta para 1,0 M, e a concentração de Br^- na superfície do anodo diminui para 0,010 M. Que potencial será necessário para vencer esses efeitos combinados com os de (b) e (c)?

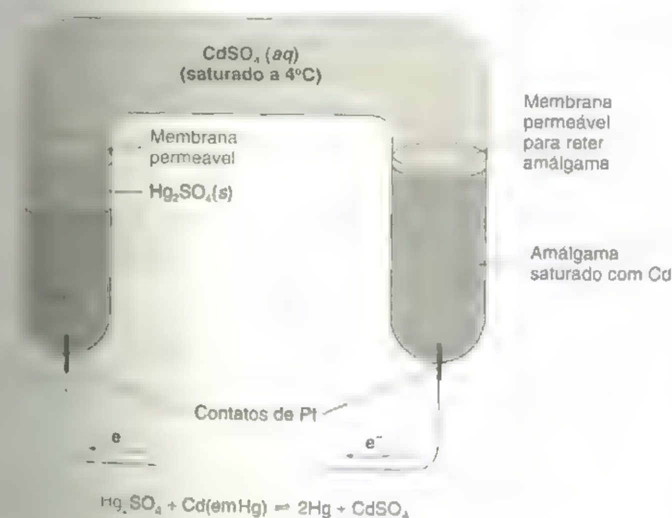
17-8. Considere a seguinte pilha, cuja resistência é 3,50 Ω:


$Pt(s) \mid Fe^{2+}(0,10\ M), Fe^{3+}(0,10\ M), HClO_4(1\ M) \parallel Ce^{3+}(0,050\ M), Ce^{4+}(0,10\ M), HClO_4\ (1\ M) \mid Pt(s)$

Suponha que não há polarização de concentração ou sobrevoltagem.
(a) Calcule o potencial da pilha galvânica se ela produz 30,0 mA.
(b) Calcule o potencial que deve ser aplicado para realizar a reação reversa, como uma eletrólise, em 30,0 mA.

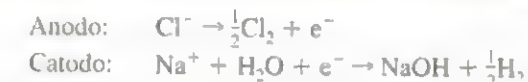
17-9. Suponha que a pilha galvânica no Problema 17-8 libera 100 mA sob as seguintes condições: $[Fe^{2+}]_s = 0,050$ M, $[Fe^{3+}]_s = 0,160$ M, $[Ce^{3+}]_s = 0,180$ M e $[Ce^{4+}]_s = 0,070$ M. Considerando o potencial ôhmico e a polarização de concentração, calcule o potencial da pilha.

17-10. A pilha de Weston, mostrada aqui, é um padrão de potencial muito estável usada antigamente em potenciômetros. (O potenciômetro compara um potencial desconhecido ao do padrão. Em contraste com as condições deste problema, muito pouca corrente pode ser tirada da pilha se ela é um padrão de potencial exato.)

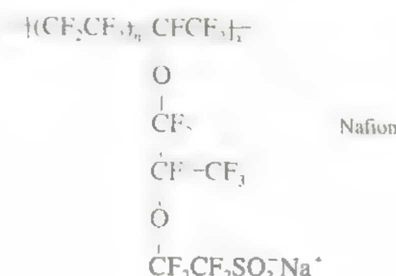


Uma pilha de Weston saturada contendo excesso de $CdSO_4$ é um potencial padrão mais preciso do que uma pilha não-saturada; a pilha saturada no entanto é mais sensível à temperatura e ao impacto mecânico e não pode ser facilmente incorporada em um equipamento portátil.
(a) Quanto trabalho (*J*) pode ser realizado pela pilha de Weston se o potencial é 1,02 V e 1,00 mL de Hg (densidade = 13,53 g/mL) é depositado?
(b) Se a pilha passa corrente através de um resistor de 100 Ω que dissipa calor a uma taxa de 0,209 J/min, quantos gramas de cádmio são oxidados por hora? (Essa parte do problema não pretende ser coerente com o item (a). O potencial não é maior que 1,02 volts.)

17-11. O processo cloro-álcali,[9] no qual a água do mar é eletrolisada para produzir Cl_2 e NaOH, é a segunda eletrólise comercial mais importante, superada apenas pela produção de alumínio.


Anodo: $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$
Catodo: $Na^+ + H_2O + e^- \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2$

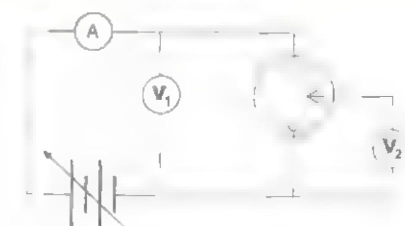
A membrana semipermeável de Nafion usada para separar os compartimentos do anodo e do catodo é resistente ao ataque químico. Suas muitas cadeias laterais aniônicas permitem a condução de Na^+, mas não de ânions. O compartimento do catodo contém água pura, e o compartimento do anodo contém água do mar, do qual Ca^{2+} e Mg^{2+} foram removidos. Explique como a membrana permite que seja formado NaOH livre de NaCl.



Análise Eletrogravimétrica

17-12. Explique por que a eletrólise de potencial controlado com uma pilha de três eletrodos é mais seletiva (isto é, menos propensa a produzir reações de espécies indesejadas) do que uma pilha de dois eletrodos com potencial constante entre os dois eletrodos.

17-13. Qual dos potenciais, V_1 ou V_2, no diagrama a seguir é constante na eletrólise com potencial controlado?



17-14. Você usaria um despolarizador anódico ou catódico para impedir que o potencial do eletrodo de trabalho se torne muito baixo durante a redução do Cu^{2+} a $Cu(s)$?

17-15. Explique quanto de Ag pode ser depositado na Fig. 17-9 em um potencial 420 mV mais positivo que o E_{Nernst} para a reação $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$.

17-16. 0,3268 g de uma amostra desconhecida contendo lactato de chumbo, $Pb(CH_3CHOHCO_2)_2$ (PM 385,3), mais material inerte foi eletrolisado para produzir 0,1111 g de PbO_2 (PM 239,2). O PbO_2 se depositou no anodo ou no catodo? Encontre o percentual em peso de lactato de chumbo na amostra desconhecida.

17-17. Uma solução de Sn^{2+} está para ser eletrolisada para reduzir o Sn^{2+} a $Sn(s)$. Calcule o potencial de catodo (contra E.P.H.) necessário para reduzir a concentração de Sn^{2+} a $1,0 \times 10^{-8}$ M se não ocorre polarização de concentração. Qual deverá ser o potencial contra E.C.P. em vez de E.P.H.? O potencial seria mais positivo ou mais negativo se ocorresse polarização de concentração?

17-18. Uma pilha de eletrólise de 1,00 L, inicialmente contendo uma solução 0,0250 M de Mn^{2+} e outro íon metálico, M^{3+}, é provida de eletrodos de Mn e de Pt. As reações são





(a) O eletrodo de Mn é o anodo ou o catodo?
(b) Uma corrente constante de 2,60 A foi passada pela pilha por 18,0 min, causando a deposição de 0,504 g de metal M no eletrodo de Pt. Qual é o peso atômico de M?
(c) Qual será a concentração de Mn^{2+} na pilha ao final do experimento?

17-19. Calcule o potencial inicial que deve ser aplicado para eletrolisar uma solução 0,010 M de $Zn(OH)_4^{2-}$ em NaOH a 0,10 M, usando eletrodos de Ni. Admita que a corrente é 0,20 A, a densidade de corrente do anodo é 100 A/m^2, a resistência da pilha é 0,35 Ω e o O_2 evolui a 0,20 atm. As reações são





17-20. Que potencial de catodo (contra E.P.H.) é necessário para reduzir 99,99% do Cd(II) de uma solução contendo Cd(II) a 0,10 M em amônia a 1,0 M se há um fluxo de corrente desprezível? Considere as seguintes reações e suponha que aproximadamente todo Cd(II) está na forma $Cd(NH_3)_4^{2+}$.





17-21. É possível remover 99% de uma impureza de CuY^{2-} a 1,0 μM (pela redução a Cu sólido) de uma solução de CoY^{2-} a 10 mM em pH 4,0 sem reduzir qualquer quantidade de cobalto? Aqui, Y é EDTA, e a concentração total de EDTA livre é 10 mM.

Análise Coulométrica

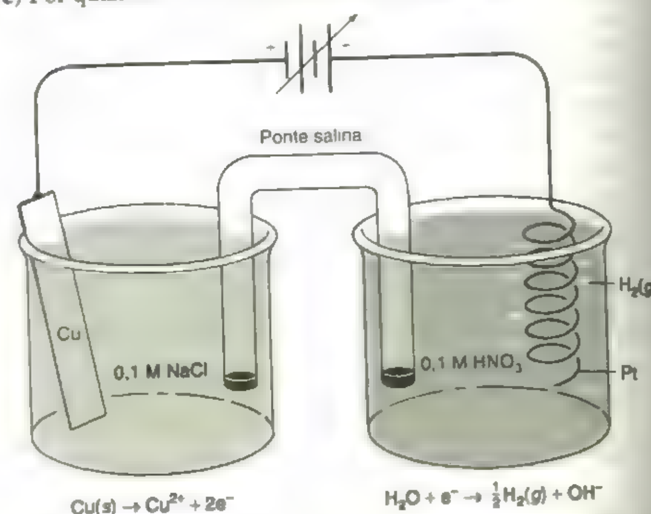
17-22. Explique como opera o detector de ponto final amperométrico da Fig. 17-13.

17-23. O que faz um mediador?

17-24. A sensibilidade de um coulômetro é regida pela liberação de sua corrente mínima para o seu tempo mínimo. Suponha que 5 mA sejam liberados por 0,1 s.
(a) Quantos moles de elétrons são liberados a 5 mA por 0,1 s?
(b) Quantos mililitros de uma solução 0,01 M de um agente redutor doador de dois elétrons são necessários para liberar o mesmo número de elétrons?

17-25. O experimento na Fig. 17-13 requereu 5,32 mA por 964 s para a reação completa de uma alíquota de 5,00 mL de uma solução desconhecida de cicloexeno.
(a) Quantos moles de elétrons passaram através da pilha?
(b) Quantos moles de cicloexeno reagiram?
(c) Qual foi a molaridade do cicloexeno na amostra desconhecida?

17-26. A pilha de eletrólise mostrada aqui foi conduzida a uma corrente constante de 0,02196 A. De um lado, foram produzidos 49,22 mL de H_2 (a 303 K e 0,983 atm); do outro lado, o Cu metálico foi oxidado a Cu^{2+}.
(a) Quantos moles de H_2 foram produzidos?
(b) Se 47,36 mL de EDTA foram necessários para titular o Cu^{2+} produzido pela eletrólise, qual foi a molaridade do EDTA usada?
(c) Por quantas horas a eletrólise foi conduzida?



17-27. Uma mistura de tricloroacetato e dicloroacetato pode ser analisada por redução seletiva em uma solução contendo KCl a 2 M, NH_3 a 2,5 M e NH_4Cl a 1 M. Em um catodo de mercúrio com um potencial de −0,90 V (contra E.C.S.), apenas o tricloroacetato é reduzido:



Em um potencial de −1,65 V, o dicloroacetato reage.



Uma mistura higroscópica de ácido tricloroacético (PM 163,386) e ácido dicloroacético (PM 128,943) contendo uma quantidade desconhecida de água pesou 0,721 g. Em uma eletrólise com potencial controlado, passaram-se 224 C a −0,90 V, e foram necessários 758 C a −1,65 V para completar a eletrólise. Calcule a porcentagem em peso de cada ácido na mistura.

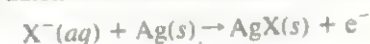
17-28. O $H_2S(aq)$ pode ser analisado por titulação com geração coulométrica de I_2:



A 50,00 mL de uma amostra foram adicionados 4 g de KI. A eletrólise requereu 812 s a 52,6 mA. Calcule a concentração de H_2S (μg/mL) na amostra.

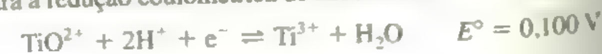


O HX é absorvido em solução aquosa e medido por titulação coulométrica automática com um anodo de prata:



Quando 1,00 mL de água potável foi analisado, uma corrente de 4,23 mA foi requerida para 387 s. Um branco preparado por oxidação do carvão requer 6 s a 4,23 mA. Expresse o TOX da água potável como μmol de halogênio/L. Se todo halogênio é cloro, expresse o TOX como μg de Cl/L.

17-30. O Ti^{3+} pode ser gerado em uma solução 0,10 M de $HClO_4$ para a redução coulométrica de azobenzeno.



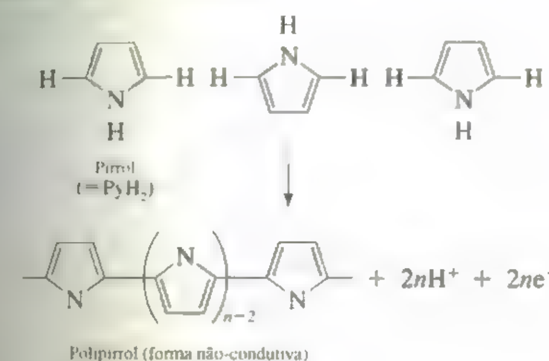




No contra-eletrodo, a água é oxidada e O_2 é liberado a uma pressão de 0,20 atm. Ambos os eletrodos são feitos de Pt plana, e cada um possui uma área superficial total de 1,00 cm^2. A taxa de redução do azobenzeno é de 25,9 mmol/s, e a resistência da solução entre os eletrodos geradores é de 52,4 Ω.
(a) Calcule a densidade da corrente (A/m^2) na superfície do eletrodo. Use a Tabela 17-1 para estimar a sobrevoltagem para a liberação de O_2.
(b) Calcule o potencial de equilíbrio do catodo (contra E.P.H.), admitindo que $[TiO^{2+}]_{superfície} = [TiO^{2+}]_{corpo} = 0{,}050$ M e $[Ti^{3+}]_{superfície} = 0{,}10$ M.
(c) Calcule o potencial de equilíbrio do anodo (contra E.P.H.).
(d) Qual deverá ser o potencial total aplicado?

17-31. Em uma medição extremamente exata da constante de Faraday, um anodo de prata pura foi oxidado a Ag^+ com uma corrente constante de 0,2036390 (±0,0000004) A por 18.000,075 (±0,010) s para dar uma perda de massa de 4,097900 (±0,000003) g do anodo. Dado que o peso atômico da Ag é 107,8682 (±0,0002), encontre o valor da constante de Faraday e sua incerteza.

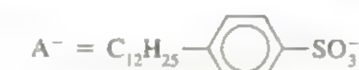
17-32. *Um desafio de estequiometria*. O polipirrol é um polímero condutor de eletricidade sintetizado por oxidação eletroquímica do pirrol.[9] Se cada monômero de pirrol perde apenas 2 elétrons, o polímero não é condutivo:



Polipirrol (forma não-condutiva)

O polímero torna-se condutivo quando é oxidado posteriormente. Para cada elétron perdido (além dos 2 por monômero), um ânion (A^-) deverá se associar com o polímero para neutralizar a carga. O ânion dodecilbenzenossulfonato, com uma longa cadeia de hidrocarboneto, é usado para diminuir a fragilidade do polímero iônico. Existe um ânion típico para todo monômero 2-3 pirrol.





Ânion dodecilbenzenossulfonato

A reação líquida para produzir polipirrol condutivo pode ser escrita como



Monômero	Polímero Peso molecular = n(65,075) + 325,49	Esses vários elétrons fluem através do circuito para todos os n monômeros no polímero	(A)

No peso molecular do polímero, 65,075 é a massa de uma unidade de pirrol C_4H_3N e 325,49 é a massa do ânion. Em uma síntese feita por um aluno, 13,5 mg do polímero foram depositados em uma folha de aço inoxidável imersa em uma solução de pirrol a 0,05 M + dodecilbenzenossulfonato de sódio a 0,05 M após 154,4 min de eletrólise a 1,68 mA.
(a) Calcule quantos coulombs e quantos moles de elétrons foram liberados na Reação A.
(b) Encontre o valor de n na Reação A.

Notas e Referências

1. E. C. Gilbert in H. N. Alyea and F. B. Dutton, Eds., *Tested Demonstrations in Chemistry* (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 145.

2. J. O'M. Bockris, *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 352.

3. S. H. Szczepankiewicz, J. F. Bieron, and M. Kozik, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 386; J. Robinson and W. Morris, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 996.

4. D. N. Craig, J. I. Hoffman, C. A. Law, and W. J. Hamer, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1960**, *64A*, 381; H. Diehl, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 318A.

5. A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, and A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667. For reviews of electrochemical biosensors, see B. Eggins, *Biosensors* (Chichester, UK: Wiley Teubner, 1996); and J. E. Frew and H. A. O. Hill, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 933A.

6. I. Willner, V. Heleg-Shabtai, R. Blonder, E. Katz, G. Tao, A. F. Bückmann, and A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10321; I. Willner and A. Riklin, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1535.

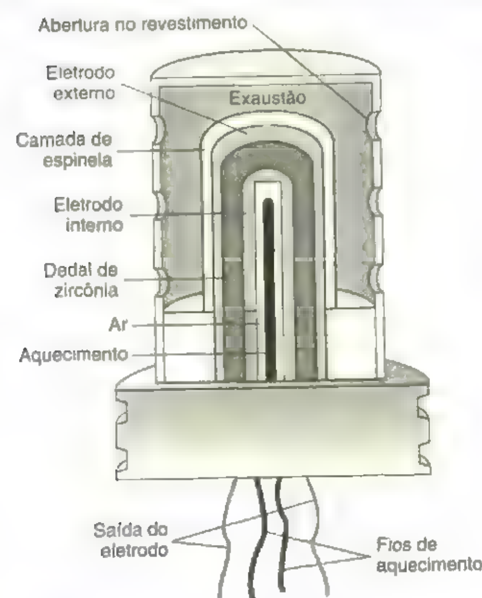
7. L. Yang, E. Janle, T. Huang, J. Gitzen, P. T. Kissenger, M. Vreeke, and A. Heller, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1326; A. Heller, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 128; R. Rajagopalan, A. Aoki, and A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3719.

8. R. A. Gibbs and R. J. Palma, Sr., *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 1983.

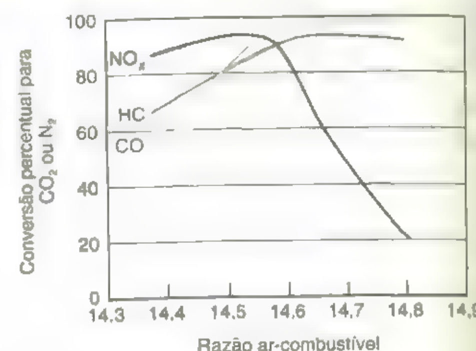
9. D. J. Wink, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 108; S. Venkatesh and B. V. Tilak, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 276; S. C. Stinson, *Chem. Eng. News*, March 15, 1982, p. 22; E. J. Taylor, R. Waterhouse, and A. Gelb, *Chemtech* **1987**, *17*, 316. Nafion é uma marca registrada da Du Pont Co.

10. R. K. Bunting, K. Swarat, D. Yan, and D. Finello, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 421.

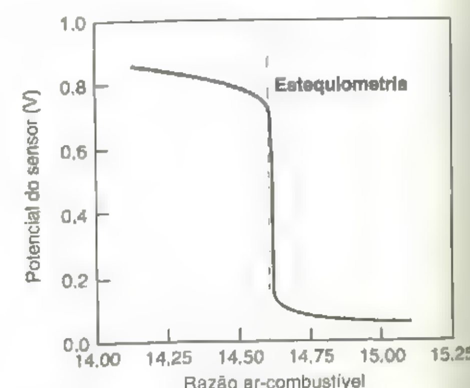
Sensores de Oxigênio para o Controle da Poluição dos Automóveis



Construção de um sensor de oxigênio de zircônia para automóveis. [De J. T. Woestman and E. M. Logothetis, *The Industrial Physicist* (suplemento à *Physics Today*), December 1995, p. 20.]



A eficiência da conversão catalítica de um escapamento de automóvel para CO_2 e N_2 depende do balanço preciso de ar e de combustível. [De R. J. Farrauto, R. M. Heck, and B. K. Speronello, *Chem. Eng. News* 7 September 1992, p. 34.]



Resposta do sensor de oxigênio de zircônia à troca da razão ar-combustível. [De J. T. Woestman and E. M. Logothetis, *The Industrial Physicist* (suplemento à *Physics Today*), December 1995, p. 20.]

O conversor catalítico de um automóvel reduz a emissão de CO, de hidrocarbonetos e de óxidos de nitrogênio (NO_x). Quando o escapamento do motor entra no conversor, o CO e os hidrocarbonetos são *oxidados* a CO_2, e os óxidos de nitrogênio são *reduzidos* a N_2 pelos catalisadores de Pt e de Rh. O balanço entre oxidação e redução requer uma otimização da razão ar-combustível. Elevados níveis de ar impedem a redução do NO_x, e muito pouco ar impede a combustão completa do CO e dos hidrocarbonetos.

Um sensor eletroquímico de oxigênio (mostrado à esquerda), desenvolvido pela National Aeronautics and Space Administration, permite manter uma razão ar-combustível correta. O Boxe 18-3 explica como esse sensor funciona. Em 1991, o mercado mundial para os sensores de oxigênio automotivos foi superior a 150 milhões de dólares.

CAPÍTULO 18

Voltametria

A **voltametria** é um conjunto de técnicas nas quais se observa uma relação entre o potencial e a corrente durante o processo eletroquímico. Na **amperometria**, só a corrente é medida para dar informação sobre a quantidade de constituinte em análise. Este capítulo explora métodos eletroquímicos importantes que são amplamente utilizados em análises químicas de rotina e de pesquisa.

18-1 Por que Utilizamos o Eletrodo de Gotas de Mercúrio em Polarografia

Quando a voltametria é conduzida com um **eletrodo de gotas de mercúrio** (Fig. 18-1), ela é chamada **polarografia**.* Na Fig. 18-1, o potencial é medido entre o eletrodo de trabalho de mercúrio e um eletrodo de referência de calomelano. A corrente é medida entre o eletrodo de mercúrio e um eletrodo de platina auxiliar. O clássico eletrodo de gotas de mercúrio na Fig. 18-1 consiste em um longo tubo capilar conectado a um reservatório de mercúrio. A taxa de gotejamento, que é geralmente de uma gota a cada 1-6 s, é controlada pela elevação ou diminuição do nível do bulbo. A gota de mercúrio cresce continuamente até cair; então inicia-se uma nova.

O eletrodo moderno na Fig. 18-2 utiliza uma válvula controlada eletronicamente para suspender uma gota estática de mercúrio a cada tempo da parte inferior do capilar. Após a medição da corrente e do potencial, a gota é mecanicamente desalojada. Então uma nova gota é suspensa, e a próxima medição é feita.

Usamos um eletrodo de mercúrio porque a nova exposição da superfície do mercúrio produz um comportamento corrente-potencial reprodutível.[1] Com qualquer eletrodo de trabalho (tal como Pt), a corrente depende da condição da superfície do eletrodo e portanto da sua história anterior.

A grande maioria das reações estudadas com o eletrodo de mercúrio é de reações de redução. Em uma superfície de Pt, a redução do solvente compete com a redução de diversos constituintes, especialmente em soluções ácidas.



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^\circ = 0$$

A Tabela 17-1 mostrou que existe uma grande *sobrevoltagem*** para redução do H^+ na superfície do Hg. Logo, reações que são termodinamicamente menos favoráveis do que a redução do H^+ podem ser realizadas sem a redução competitiva do H^+. Em soluções neutras ou básicas, mesmo os cátions de metais alcalinos (Grupo 1) são reduzidos mais facilmente do que o H^+, apesar de seus baixos potenciais-padrão. Esse fenômeno deve-se em parte à sobrevoltagem para a redução do H^+ e em parte ao fato de o potencial de redução de um metal dentro do amálgama de mercúrio ser mais favorável do que a redução no estado sólido.



$$K^+ + e^- \rightarrow K(s) \qquad E^\circ = -2{,}936\ V$$



$$K^+ + e^- + Hg \rightarrow K(em\ Hg) \qquad E^\circ = -1{,}975\ V$$

*Na *polarografia*, medimos a corrente entre o eletrodo de trabalho de Hg e um eletrodo auxiliar inerte. O potencial é medido entre o eletrodo de Hg e um eletrodo de referência.

**A segunda razão de usar Hg é que ele pode operar em potenciais mais negativos do que a maioria dos outros eletrodos. A grande sobrevoltagem para a redução do H^+ na superfície do Hg significa que a redução do H^+ não ocorre e interfere em diversas reduções.

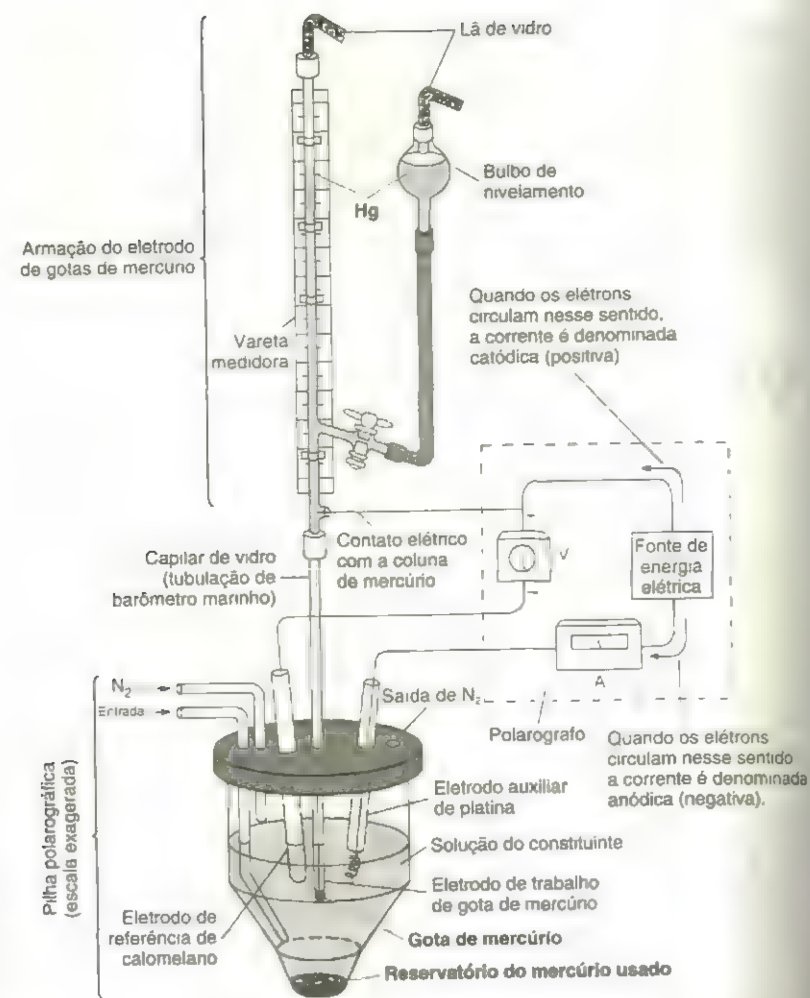


Fig. 18-1 Aparelhagem clássica para polarografia. A corrente é considerada positiva quando o constituinte é reduzido no eletrodo de Hg. A polarografia foi inventada por Jaroslav Heyrovský em 1922, o que lhe valeu o Prêmio Nobel de 1959.[2]

O mercúrio não é muito útil para se estudar as reações de oxidação porque o Hg é por si mesmo facilmente oxidado. Em um meio não-complexante, o Hg é oxidado próximo de +0,25 V (contra o E.C.S.). Se a concentração de Cl^- é de 1 M, o Hg é oxidado próximo de 0 V porque o Hg(II) produzido é estabilizado pelo Cl^-.



$$Hg(l) + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + 2e^-$$

Para estudar as reações de oxidação por voltametria, eletrodos de trabalho de Pt, Au ou C em solventes apropriados fornecem uma ampla gama de potenciais redox acessíveis (Tabela 18-1). Limite de potenciais (contra E.C.S.) para eletrodos em solução de H_2SO_4 1 M:

Pt	−0,2 a +0,9 V
Au	−0,3 a +8 V
Carbono vítreo	−0,8 a +1,1 V
Hg	−1,3 a +0,1 V

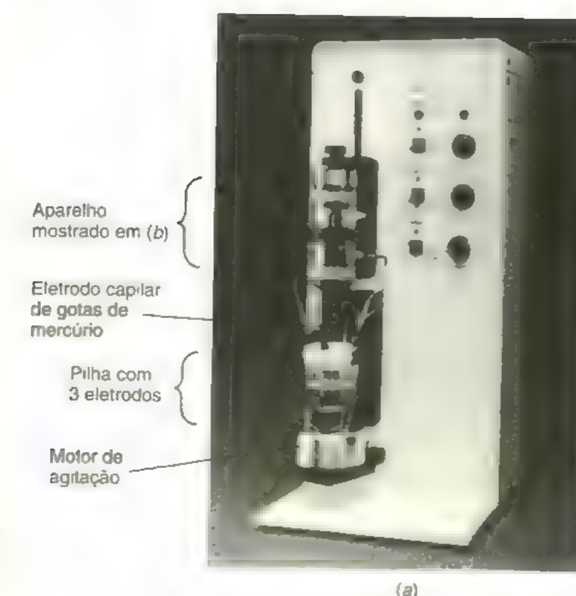
18-2 Forma do Polarograma

O gráfico de corrente versus o potencial em polarografia é chamado de um **polarograma**. A Fig. 18-3 apresenta a redução do Cd^{2+} feita utilizando-se o eletrodo de gotas de mercúrio na Fig. 18-1.



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(em\ Hg)$$

Em −0,3 V, apenas uma pequena *corrente residual* circula. Em −0,6 V, a redução do Cd^{2+} começa e a corrente aumenta. O Cd reduzido se dissolve no Hg para formar um amálgama. Após uma etapa de aumento da corrente, a *concentração da polarização* se fixa em: a corrente torna-se limitada pela razão em que o Cd^{2+} pode se difundir do corpo da solução para a superfície do eletrodo. A magnitude dessa *corrente de difusão* (I_d) é proporcional à concentração de Cd^{2+} e é utilizada para análise quantitativa. O traço superior na Fig. 18-3 é chamado de uma **onda polarográfica**.



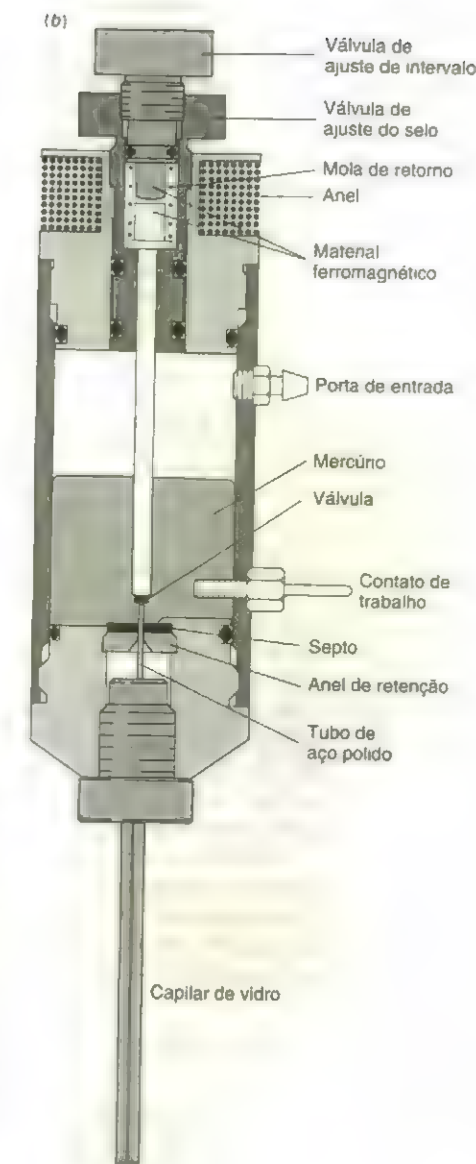


Fig. 18-2 (*a*) Moderno equipamento de polarografia mostrando eletrodo de mercúrio, célula de amostra e controles. (O eletrodo também pode ser inteiramente controlado a partir de um software em um computador que não está mostrado.) (*b*) Eletrodo de mercúrio esquemático. O mercúrio do reservatório interno entra no capilar de vidro através de um tubo de aço inoxidável. A válvula de borracha é deixada na posição fechada pela mola de retorno no topo do aparelho. A corrente elétrica magnetiza o anel no topo do aparelho para abrir a válvula por um tempo precisamente determinado para permitir que uma gota de mercúrio do tamanho desejado se forme antes que a válvula se feche novamente. Após medir a corrente e o potencial com a gota estática suspensa, a gota é deslocada por um golpeador mecânico (não mostrado), e uma nova gota exatamente do mesmo tamanho é dispensada. Contato elétrico contínuo é feito para a coluna de mercúrio via o tubo de aço inoxidável sempre que a válvula é fechada. [Cortesia Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN.]

Em torno de −1,2 V, a redução do H^+ começa e a curva aumenta bruscamente de novo. Próximo de 0 V, a oxidação do eletrodo de Hg produz uma corrente negativa. Por convenção, *uma corrente positiva significa que o eletrodo de trabalho é um catodo*. Uma corrente negativa significa que o eletrodo de trabalho é um anodo.

As oscilações na Fig. 18-3 se devem ao aumento e à diminuição das gotas de Hg. Assim que cada gota começa a se formar, existe pouca superfície de mercúrio, e, equivalentemente, pouca corrente. Com o aumento da gota, sua área aumenta, mais soluto pode alcançar a superfície em um dado momento, e mais corrente circula. Finalmente, a gota cai e a corrente diminui acentuadamente.

O eletrodo na Fig. 18-2 suspende uma gota estática de mercúrio com um tamanho fixo e então mede a corrente e o potencial com essa gota. Em seguida a próxima gota é suspensa, e a próxima medida é feita. Gotas de tamanho constante fornecem as curvas suaves na Fig. 18-4, preferencialmente às curvas oscilantes na Fig. 18-3.*

*Mostramos para você a Fig. 18-3 para que você não seja enganado quando vir a literatura antiga sobre polarografia. Polarógrafos modernos produzem traços como os mostrados na Fig. 18-4, e não como na Fig. 18-3.

Tabela 18-1 Faixas de potencial (contra o E.C.S.) de diversos solventes

Solvente	Eletrólito auxiliar[a]	Limite catódico (V)[b]	Limite anódico (V)
Ácido acético	CH_3CO_2Na	−1,0	+2,0
Acetonitrila	$LiClO_4$	−3,0	+2,5
Amônia	TBAI	−2,8(Hg)	+0,3
Diclorometano	TBAP	−1,7	+1,8
Dimetilformamida	TBAP	−2,8	+1,9
Dimetilsulfóxido	$LiClO_4$	−3,4	+1,3
Fluoreto de hidrogênio	NaF	−1,0	+3,5
Metanol	KOH	−1,0	+0,6
Metanol	KCN	−1,0	+1,7
Carbonato de propileno	TEAP	−1,9	+1,7
Piridina	TEAP	−2,2	+3,3
Sulfolano	TEAP	−2,9	+3,0
Tetraidrofurano	$LiClO_4$	−3,2	+1,6
Ácido trifluoroacético	CF_3CO_2Na	−0,6	+2,4
Água	TBAP	−2,7(Hg)	+1,3

a. TBAI, iodeto de tetrabutilamônio; TBAP, perclorato de tetrabutilamônio; TEAP, perclorato de tetraetilamônio.
b. Os eletrodos são de Pt, a menos que o Hg esteja indicado.
FONTE: N. L. Weinberg, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 268.

Perfis do Potencial

O experimento na Fig. 18-3, chamado de **polarografia de corrente direta**, utiliza a *rampa de potencial linear* na Fig. 18-5a, na qual o potencial é varrido de positivo para negativo a uma taxa constante. A corrente é medida con- tinuamente, originando o polarograma oscilante na Fig. 18-3 à medida que a gota de mercúrio cresce e então cai.

Na **polarografia de corrente amostrada**, o eletrodo na Fig. 18-2 suspende uma gota de mercúrio de tamanho constante aproximadamente uma vez por segundo e então faz medidas na gota. O perfil de *escadaria* do potencial na Fig. 18-5b produz o polarograma na Fig. 18-4. Para cada nova gota, o potencial dá lugar a um novo valor, geralmen- te 4 mV mais negativo que o valor anterior. A corrente é medida por um curto *tempo de amostragem* (17 ms) exata- mente antes de desalojar cada gota.

A técnica de corrente amostrada aumenta a razão sinal-ruído pela redução da corrente de fundo devida à gota de mercúrio carregada. A Fig. 18-5c mostra dois componentes da corrente após cada etapa. A **corrente farádica**, que é a que queremos medir, flui quando o constituinte em análise é reduzido (ou oxidado) no eletrodo. É o sinal analí- tico útil. Há um aumento do potencial da corrente farádica após cada etapa do potencial quando o constituinte em análise próximo ao eletrodo reage para alcançar uma nova concentração compatível com o novo potencial de eletro- do.

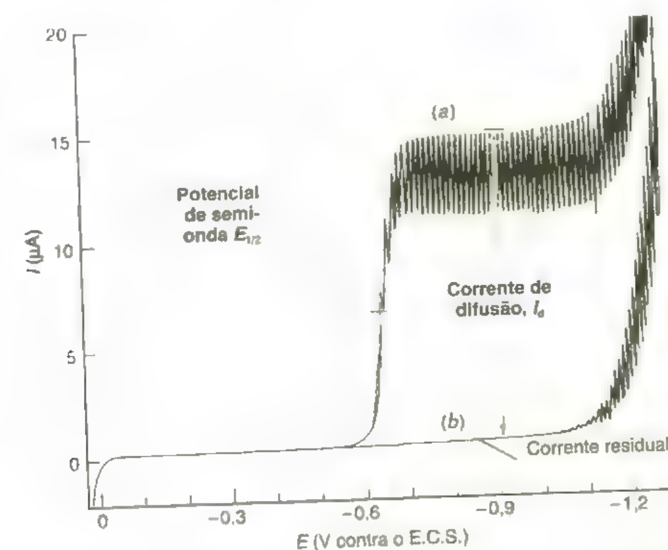


Fig. 18-3 *Polarogramas clássicos de corrente direta* de (*a*) solução 5 mM de Cd^{2+} em HCl 1 M e (*b*) HCl 1 M sozinho. Note que o potencial se torna mais negativo à medida que se caminha para a *direita* e a escala de corrente é em microampères. [De D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* (New York: Wiley, 1974).]

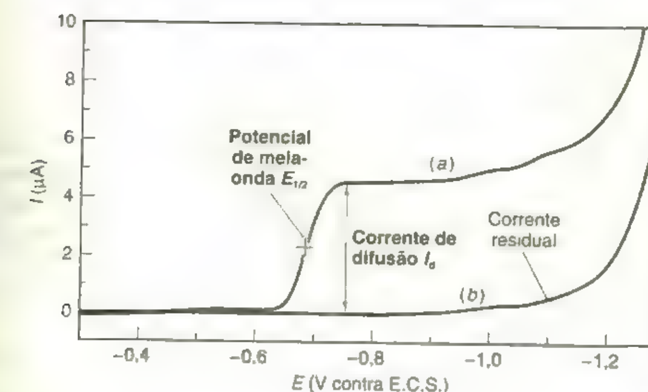


Fig. 18-4 *Polarogramas de corrente amostrada* de (*a*) solução 5 mM de Cd^{2+} em solução de HCl a 1 M e (*b*) só solução de HCl 1 M.

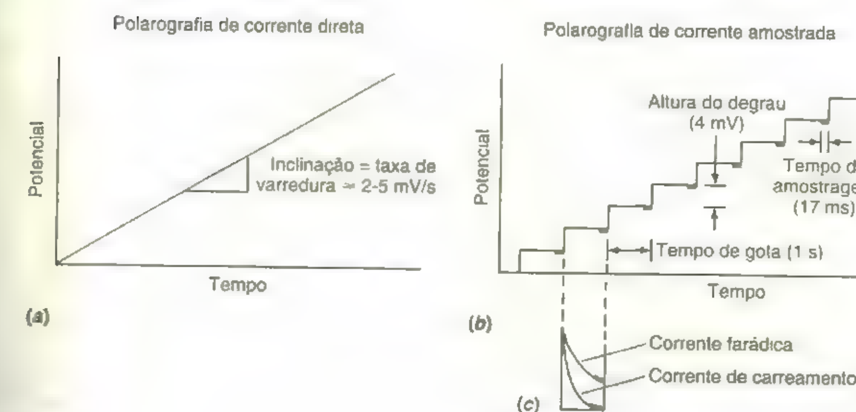
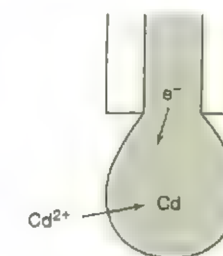
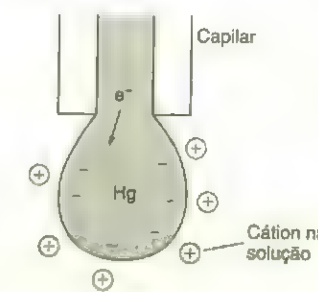


Fig. 18-5 (*a*) *Rampa de potencial linear* usada na *polarografia de corrente direta*. (*b*) *Perfil de potencial de escada* usado na *polarografia de corrente amostrada*. A corrente é medida apenas durante os intervalos mostrados pelas linhas cheias. O potencial é normalmente varrido em direção a valores mais negativos à medida que o experimento avança. (*c*) A corrente de carreamento decai mais rapidamente que a corrente farádica após cada etapa de potencial.



Corrente farádica (devido a reações redox)

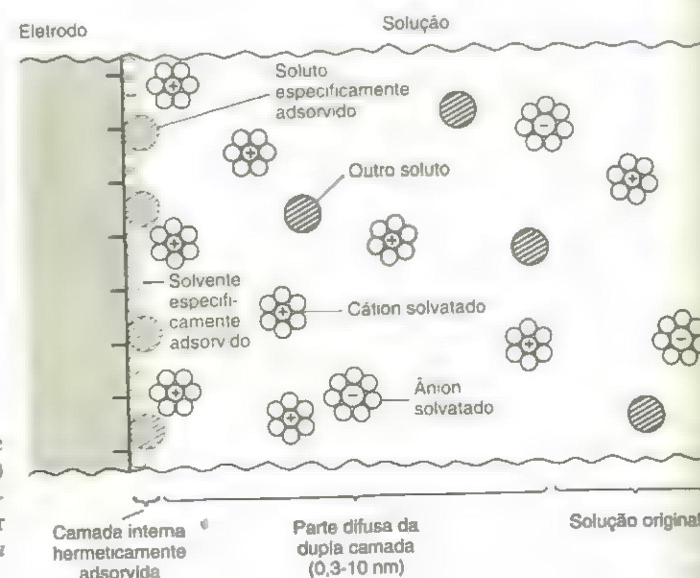
Um segundo, e indesejável, componente da corrente elétrica, chamado de **corrente carreadora** ou *condensador de corrente*, não é relacionado à presença do constituinte em análise. Ele aumenta porque a superfície de um eletrodo e a solução ao seu redor comportam-se como um capacitor elétrico (também chamado de condensador), com cargas opostas no eletrodo e na solução (Boxe 18-1). A corrente carreadora flui após cada degrau de potencial para carregar a gota — mesmo na ausência do constituinte em análise. A Fig. 18-5c mostra que a corrente carreadora diminui mais rapidamente que a corrente farádica após cada degrau de potencial. Esperando até o final de cada degrau na Fig. 18-5b para medir a corrente, a corrente carreadora tem um decaimento próximo de 0, e apenas a corrente farádica é medida. Mesmo que a corrente farádica desejada também tenha diminuído, esse esquema aumenta a razão sinal-ruído pela redução da corrente (carreamento) de fundo.



Corrente de carreamento (devido ao carreamento das gotas de Hg)

Boxe 18-1 A Dupla Camada Elétrica

Quando uma fonte de energia bombeia elétrons para dentro ou para fora de um eletrodo, a superfície carregada do eletrodo atrai íons de cargas opostas. O eletrodo carregado e os íons com cargas opostas a ele constituem a **dupla camada elétrica**. Uma dada solução tem um *potencial de carga zero* em que não existe excesso de carga no eletrodo. Esse potencial é de −0,58 V (contra um eletrodo de calomelano que contém solução de KCl 1 M) para o eletrodo de mercúrio imerso em solução de KBr 0,1 M. Ele se desloca para −0,72 V para o mesmo eletrodo em solução de KI 0,1 M.



Interface eletrodo-solução. A camada interna hermeticamente adsorvida (também chamada compacta, de *Helmholtz* ou *de Stern*) pode incluir moléculas do solvente ou do soluto. Os cátions da camada interna não completam o balanço de carga do eletrodo. Por essa razão, são necessários cátions em excesso na *parte difusora da dupla camada* para o balanço de carga.

A primeira camada de moléculas na superfície do eletrodo é *especificamente adsorvida* pela força de van der Waals e pela força eletrostática. O soluto adsorvido pode ser de moléculas neutras, ânions ou cátions. O iodeto é mais fortemente adsorvido que o brometo, então o potencial da carga zero para o KI é mais negativo que para o KBr: é necessário um potencial mais negativo para expulsar o iodeto adsorvido da superfície do eletrodo.

A próxima camada de moléculas além da camada especificamente adsorvida é rica em cátions atraídos pelo eletrodo negativo. O excesso de cátions diminui com o aumento da distância em relação ao eletrodo. Essa região, cuja composição é diferente da composição da solução original, é chamada de *parte difusa da camada dupla* e normalmente tem a espessura de 0,3-10 nm. Na parte difusa da camada dupla, existe um balanço entre a atração em direção ao eletrodo e a aleatoriedade do movimento térmico.

Quando uma espécie é criada ou destruída por uma reação eletroquímica, sua concentração próxima ao eletrodo é diferente da sua concentração na solução original (Prancha 12, encarte em cores). A região que contém o excesso de produto ou a diminuição de reagente é chamada de *camada difusora* (que não deve ser confundida com a parte difusa da camada dupla).

A corrente farádica é o sinal de interesse. A corrente de carreamento obscurece o sinal de interesse, então procuramos minimizar a corrente de carreamento.

Corrente de Difusão

Entre −0,7 V e −1,1 V nas Figs. 18-3 e 18-4, a corrente é regida pela velocidade na qual o Cd^{2+} pode alcançar o eletrodo. Em uma solução em repouso, a velocidade de redução é controlada pela velocidade de difusão do Cd^{2+} ao eletrodo. A corrente limitante é chamada de **corrente de difusão**.

A velocidade de difusão do soluto da solução original para a superfície do eletrodo é proporcional à diferença de concentração entre as duas regiões:

$$\text{corrente} \propto \text{taxa de difusão} \propto [C]_0 - [C]_s \qquad (18\text{-}1)$$

onde $[C]_0$ é a concentração no corpo da solução e $[C]_s$ é a concentração na superfície do eletrodo (ver a Fig. 17-2).

Em um potencial suficientemente negativo, a redução é tão rápida que $[C]_s << [C]_0$, e a Eq. 18-1 se reduz a

$$\text{corrente limitante} = \text{corrente de difusão} \propto [C]_0 \qquad (18\text{-}2)$$

A proporcionalidade da corrente de difusão para a concentração do soluto na solução original é a base para as aplicações quantitativas da polarografia.

A corrente de difusão,* I_d (medida em μA), *medida no pico de cada oscilação* na Fig. 18-3, é dada pela equação de Ilkovič.

Corrente de difusão:

$$I_d = (7{,}08 \times 10^4)nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \qquad (18\text{-}3)$$

onde n é o número de elétrons por molécula na reação redox; C é a concentração das espécies eletroativas (mmol/L), D é o coeficiente de difusão (veja a Fig. 23-12)[3] das espécies eletroativas (m²/s), m é o fluxo da corrente de Hg (mg/s) e t é o intervalo da queda de uma gota de mercúrio (s). A Eq. 18-3 também se aplica na Fig. 18-4. Nesse caso, m é a *média* da taxa de fluxo do Hg e t é o tempo de amostragem na Fig. 18-5b. Em polarografia quantitativa, é importante controlar a temperatura em décimos de grau, porque os coeficientes de difusão aumentam cerca de 2% por grau.

Normalmente não medimos os fatores individuais na Eq. 18-3. Mantendo a temperatura e as constantes características da gota, tudo no lado direito da equação, exceto a concentração, é constante. Construímos uma curva de calibração da corrente *versus* concentração de soluções-padrão e usamos essa curva para medir a concentração de uma solução desconhecida.

Para medir a corrente de difusão** (I_d nas Figs. 18-3 e 18-4) em um polarograma, a *corrente residual* é subtraída da corrente limitante na região de difusão controlada. A corrente residual é medida com uma solução em branco contendo o mesmo eletrólito de suporte que a sua amostra. Os reagentes devem vir das mesmas soluções-estoque, porque lotes diferentes possuem impurezas diferentes que contribuem para a corrente residual. O pequeno componente farádico da corrente residual é devido principalmente a reações das impurezas no eletrólito de suporte.

O transporte do soluto ao eletrodo depende da difusão, do transporte mecânico (agitação e convecção) e da atração eletrostática. Na polarografia, desejamos que a corrente limitante seja controlada apenas pela difusão. Para minimizar o transporte mecânico, a solução é *não* agitar, e as vibrações são reduzidas colocando-se a aparelhagem numa base pesada (tal como a base de mármore utilizada para balanças analíticas sensíveis). A atração eletrostática (ou repulsão) dos íons do constituinte em análise pelo eletrodo é reduzida adicionando-se uma alta concentração do **eletrólito auxiliar**, como a solução de HCl 1 M na Fig. 18-3. A Tabela 18-2 mostra que uma concentração do eletrólito auxiliar 50-100 vezes maior que a concentração do constituinte em análise reduz o transporte eletrostático do constituinte para um nível desprezível (isto é, uma solução 0,1 M do eletrólito auxiliar reduz a corrente limitante a um valor que dificilmente é reduzido depois pela solução de 1 M do eletrólito auxiliar).

Tabela 18-2 Influência do eletrólito auxiliar na corrente limitante para a redução do Pb^{2+}

Concentração do eletrólito (M)	Corrente limitante (μA)	
	KCl	KNO_3
0	17,6	17,6
0,0001	16,3	16,2
0,0002	15,9	15,0
0,0005	13,3	13,4
0,001	11,8	12,0
0,005	9,8	9,8
0,1	**8,35**	**8,45**
1,0	**8,00**	**8,45**

FONTE: I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, Vol. I (New York: Wiley, 1952), p. 123.

Desafio Explique por que o eletrólito auxiliar *aumenta* a magnitude da corrente limitante para a redução de um *ânion*, como o IO_3^-.

A Forma da Onda Polarográfica

As duas reações mais comuns no eletrodo de gotas de mercúrio são a redução de um íon em um amálgama ou a redução de um íon solúvel em um outro íon solúvel.



$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(em\ Hg) \qquad (18\text{-}4)$$



$$X^{a+} + ne^- \rightleftharpoons X^{(a-n)+} \qquad (18\text{-}5)$$

*Corrente de difusão é a corrente limitante quando a velocidade de eletrólise é controlada pela velocidade de difusão das espécies para o eletrodo.

**I_d = corrente limitante − corrente residual

Se as reações são reversíveis,* a equação que relaciona a corrente e o potencial é

$$\text{Forma da onda polarográfica:} \qquad E = E_{1/2} - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{I}{I_d - I}\right) \qquad (18\text{-}6)$$

$E_{1/2}$ é o **potencial de semi-onda**, identificado na Fig. 18-4. Ele é o potencial em que $I = 1/2I_d$ (corrigidos para a corrente residual).

A Fig. 18-6 mostra como a forma de uma onda polarográfica reversível depende de n, o número de elétrons presentes na semi-reação. Quanto maior o valor de n, mais íngreme será a onda polarográfica. A Eq. 18-6 prevê que o gráfico de E *versus* $\log(I/I_d - I)$ é linear, com uma inclinação de $-0{,}05916/n$. Esse gráfico permite-nos verificar que a reação é reversível e determinar n.

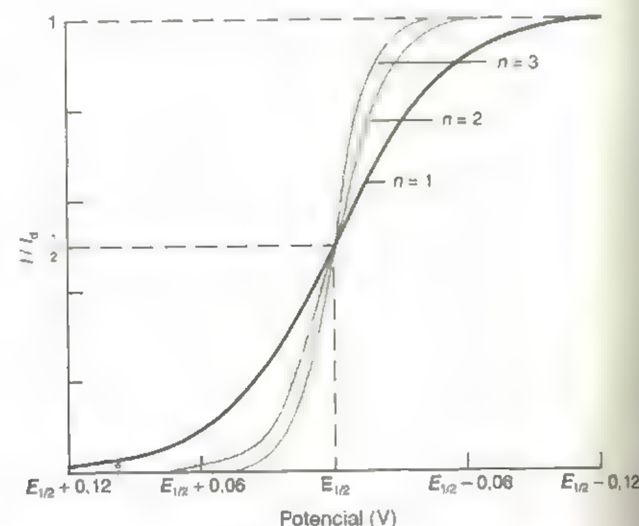


Fig. 18-6 Gráfico da Eq. 18-6 para n = 1, 2 e 3. Quanto maior o valor de n, mais íngreme será a onda polarográfica.

Relação entre $E_{1/2}$ e $E°$

Para reações reversíveis, há uma interpretação termodinâmica direta do potencial de semi-onda, $E_{1/2}$. Para a Reação 18-4,* na qual o produto é um amálgama, a relação entre $E_{1/2}$ e $E°$ é

$$E_{1/2} \approx E° + E_s + \frac{0{,}05916}{n}\log C\gamma \qquad (18\text{-}7)$$

onde $E°$ é o potencial padrão de redução para M^{n+} em relação ao eletrodo de referência utilizado na pilha polarográfica. E_s é o potencial padrão para a pilha $M(s)|M^{n+}|M\ (em\ Hg)_{saturado}$, na qual o eletrodo da esquerda é um sólido metálico e o eletrodo da direita é um amálgama saturado do mesmo metal. C é a concentração de M no amálgama saturado, e γ é o coeficiente de atividade de M no amálgama saturado; portanto, $C\gamma$ é a atividade do metal M no amálgama saturado.

O termo E_s na Eq. 18-7 mede a tendência de circulação dos elétrons entre o constituinte sólido e o constituinte amalgamado. Um valor positivo significa que os elétrons circulam espontaneamente do constituinte reduzido puro para o constituinte reduzido dissolvido em mercúrio. Quanto mais positivo o valor de E_s, mais fácil será reduzir a espécie na presença de mercúrio. O termo logarítmico na Eq. 18-7 fornece a variação de energia livre para a dissolução do constituinte reduzido no mercúrio. Quanto mais solúvel o produto no mercúrio, mais facilmente ele realizará a redução. A Tabela 18-3 demonstra esses efeitos.

Agora consideremos a Reação 18-5, em que as espécies oxidadas e reduzidas permanecem em solução. Nesse caso,

$$E_{1/2} = E° - \frac{0{,}05916}{n}\log\left(\frac{\gamma_{red}D_{ox}^{1/2}}{\gamma_{ox}D_{red}^{1/2}}\right) \qquad (18\text{-}8)$$

onde $E°$ é o potencial padrão de redução para a Reação 18-5, em relação ao E.C.S. Os coeficientes de atividade das espécies oxidadas e reduzidas são γ_{red} e γ_{ox}, e seus coeficientes de difusão correspondentes são D_{red} e D_{ox}. O quoci-

Reversível significa que a reação é rápida o suficiente para manter as concentrações de equilíbrio de reagente e produto na *superfície do eletrodo*.

*A reação $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M\ (em\ Hg)$ é mais favorável se
- os elétrons circularem espontaneamente de M(*s*) para M (*em Hg*)
- M for muito solúvel em mercúrio líquido

Tabela 18-3 Teste da Eq. 18-7 para vários metais a 25° C

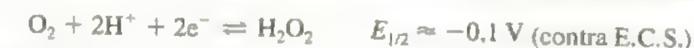
Íon	$E°$ (V) [a]	E_s (V)[a]	C (M)	γ	$E_{1/2}$[Eq. 18-7]	$E_{1/2}$(observado)
Pb^{2+}	−0,372	0,006	0,96	0,72	−0,371	−0,388
Tl^{+}	−0,582	0,003	27,4	8,3	−0,440	−0,459
Cd^{2+}	−0,647	0,051	6,40	1,15	−0,570	−0,578
Zn^{2+}	−1,008	0	4,37	0,74	−0,993	−0,997
Na^{+}	−2,961	0,780	3,52	1,3	−2,14	−2,12
K^{+}	−3,170	1,001	1,69	5,6	−2,11	−2,14

a. Em relação ao E.C.S.
FONTE: I.M. Kolthoff and J.L. Lingane, Polarography, Vol. I (New York: Wiley, 1952), p. 198.

ente presente no termo logarítmico é geralmente próximo da unidade, logo $E_{1/2}$ para reagentes e produtos solúveis está geralmente próximo de $E°$ para o par redox.

Por que Removemos o Oxigênio

A Fig. 18-7 mostra que o O_2 dissolvido dá origem a um par de ondas polarográficas intensas.



$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad E_{1/2} \approx -0{,}1\ \text{V (contra E.C.S.)}$$



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E_{1/2} \approx -0{,}9\ \text{V (contra E.C.S.)}$$

Portanto, o N_2 gasoso é borbulhado diretamente na solução nas pilhas nas Figs. 18-1 e 18-2 por uns poucos minutos para remover o O_2. As pilhas possuem orifícios para purgar com N_2 e manter o N_2 circulando sobre a solução durante o experimento. O motor de agitação na Fig. 18-2 é usado durante a purga para acelerar o processo, mas é desligado durante as medidas polarográficas, que necessitam ser feitas com a solução em repouso. A Fig. 18-8 mostra como se retiram traços de O_2 do N_2.

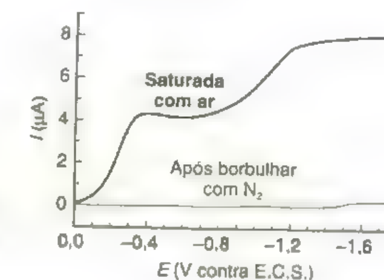


Fig. 18-7. Polarograma de corrente amostrada de uma solução de KCl a 0,1 *M*: (*a*) saturada com ar; (*b*) após borbulhar N_2 através da solução para remover o O_2.

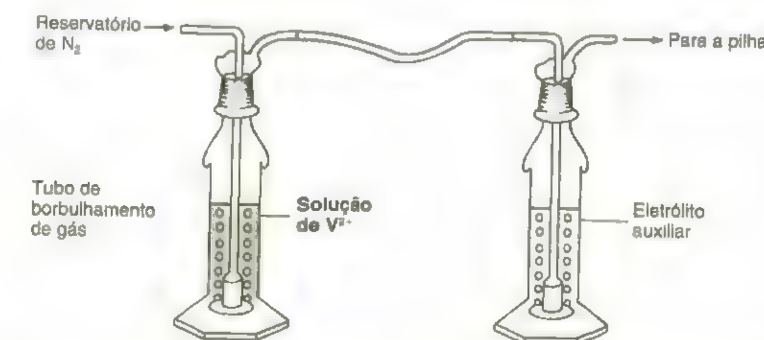


Fig. 18-8 Purificação do N_2 por polarografia. O primeiro compartimento remove O_2 pela reação com V^{2+}, e o segundo compartimento satura o fluxo de gás com água na mesma pressão de vapor que a encontrada na pilha polarográfica. A solução de V^{2+} é preparada pela ebulição de 2 g de NH_4VO_3 (metavanadato de amônio) com 25 mL de HCl 12 M, reduzindo para V^{2+} com amálgama de zinco. O amálgama é preparado recobrindo-se Zn granulado com a solução de $HgCl_2$ 2% em peso e agitando-se por 10 minutos para reduzir o Hg^{2+} a Hg, que cobre o Zn. O líquido é decantado, e o amálgama reluzente é lavado três vezes com água por decantação. A amalgamação aumenta o sobrepotencial para a redução do H^+ na superfície do Zn, por isso, o Zn não é jogado fora pela reação com o ácido. A solução azul ou verde de vanádio oxidado torna-se violeta com a redução. Quando a cor violeta acaba após o uso, ela pode ser regenerada pela adição de mais amálgama de zinco e/ou HCl. São sempre utilizados dois tubos para borbulhar V^{2+} em série (além de um terceiro tubo com eletrólito de suporte). Quando V^{2+} no primeiro tubo é gasto, o segundo tubo ainda permanece eficaz.

18-3 A Polarografia em Análise Química

O principal uso da polarografia está na análise quantitativa. Como a corrente de difusão é proporcional à concentração do constituinte, a altura de uma onda polarográfica indica o quanto de constituinte está presente. *Curvas de calibração, adição padrão* e *padrões internos** estão ilustrados na Fig. 18-9; suas utilizações estão descritas no Cap. 5.

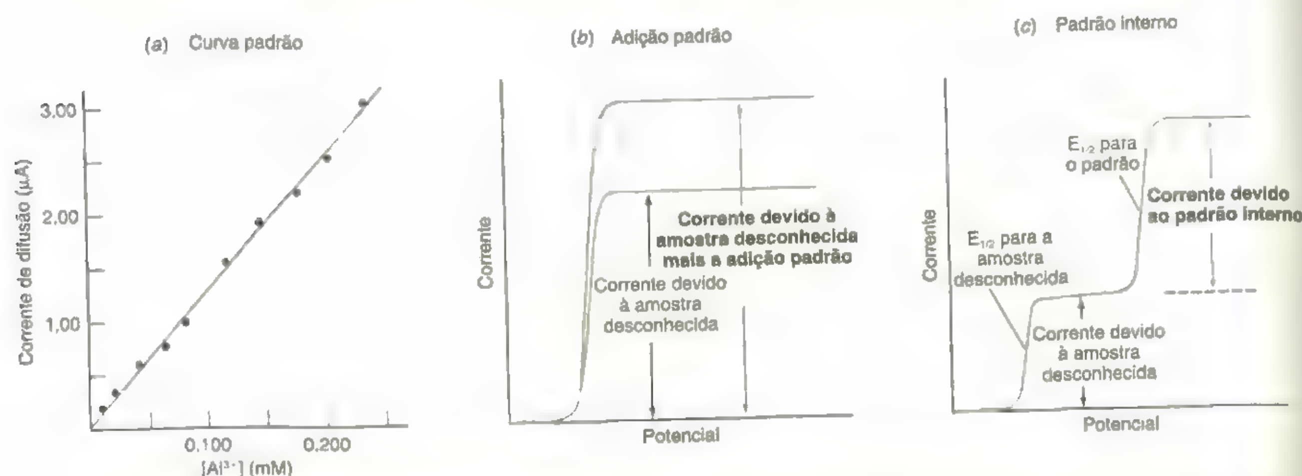


Fig. 18-9 (*a*) Curva de calibração para a análise polarográfica do Al^{3+} em solução de acetato de sódio 0,2 M, pH 4,7. A corrente de difusão é corrigida para corrente residual. [Dados de H. H. Willard and J. A. Dean, *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 1264.] (*b*) Na adição-padrão, o aumento na corrente quando o padrão é adicionado nos diz quanto de amostra desconhecida estava presente inicialmente, utilizando a Eq. 5-16. Por outro lado, uma série de adições-padrão é feita, e o gráfico na Fig. 5-6 nos revela quanto de amostra desconhecida estava presente. (*c*) Para um padrão interno, as amplitudes relativas dos sinais nos indicam quanto de amostra desconhecida estava presente, empregando a Eq. 5-18.

A polarografia também é utilizada para a identificação quantitativa de uma amostra desconhecida. As tabelas de potenciais de semi-onda[4] permitem-nos comparar $E_{1/2}$ de uma amostra desconhecida com valores conhecidos.** Grupos funcionais orgânicos também dão origem a ondas polarográficas que podem ser utilizadas para a identificação (Tabela 18-4). As mesmas reações eletroquímicas que são usadas para a identificação polarográfica de compostos orgânicos podem ser usadas em uma escala preparativa em síntese orgânica.[5]

Para ver como a polarografia é utilizada na medida de constantes de equilíbrio, considere uma solução contendo M^{3+} e M^{2+}. O potencial para redução do M^{3+} é

$$E = E^\circ - 0{,}05916 \log\left(\frac{[M^{2+}]}{[M^{3+}]}\right)$$

Suponha que um ligante que se liga somente ao M^{3+} é adicionado à solução. O potencial necessário para a redução do M^{3+} mudará, porque o quociente $[M^{2+}]/[M^{3+}]$ muda. A mudança no potencial de redução pode ser prevista se conhecermos a constante de formação do complexo metal-ligante. Por outro lado, medindo o potencial de redução teremos a constante de formação. Em polarografia, o potencial de semi-onda é sensível ao equilíbrio que envolve o constituinte em análise.

Para a redução de um íon complexo para produzir um amálgama mais um ligante livre



$$ML_p^{n-pb} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(em\ Hg) + pL^{-b} \qquad (18\text{-}9)$$

$E_{1/2}$ está relacionado ao $E_{1/2}$ para o íon metálico livre em um meio não-complexante pela equação seguinte.

Potencial de meia-onda para íon complexo:

$$E_{1/2} = E_{1/2}(\text{para } M^{n+} \text{ livre}) - \frac{0{,}05916}{n}\log\beta_p - \frac{0{,}05916p}{n}\log[L^{-b}] \qquad (18\text{-}10)$$

onde β_p é a constante de equilíbrio para a reação $M^{n+} + pL^{-b} \rightleftharpoons ML_p^{n-pb}$. Um gráfico*** de $E_{1/2}$ *versus* $\log[L^{-b}]$ tem uma inclinação de $-0{,}05916p/n$ e uma interseção em y de $[E_{1/2}$ (para M^{n+} livre) $- (0{,}05916/n)\log\beta_p]$.

*Na literatura mais antiga, um padrão interno em polarografia era chamado de "íon piloto".
**Para análises qualitativas, o potencial de semi-onda de uma amostra desconhecida é medido em diversos meios complexantes diferentes. A comparação com uma tabela de potenciais de semi-onda permite que a amostra desconhecida seja identificada.
***Um gráfico de $E_{1/2}$ *versus* $\log[L^{-b}]$ dará os valores de p e a constante de equilíbrio.

Tabela 18-4 Comportamento polarográfico de diversos grupos funcionais

Grupo	Reação
C=C	C_6H_5—CH=CH$_2$ + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ C_6H_5—CH$_2$CH$_3$
C≡C	C_6H_5—C≡C—CHO + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ C_6H_5—CH=CH—CHO
C—X	RCH$_2$—Br + H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ RCH$_3$ + Br$^-$
C=O	C_6H_5—C(=O)R + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ C_6H_5—CH(OH)R
C=N	C_6H_5—CH=CH—C(=NH)R + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ C_6H_5—CH=CH—CHRNH$_2$
C≡N	RC(=O)—C_6H_4—C≡N + 4H$^+$ + 4e$^-$ ⟶ RC(=O)—C_6H_4—CH$_2$NH$_2$
N=N	C_6H_5—N=N—C_6H_5 + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ C_6H_5—NH—NH—C_6H_5
N=O	R—NO + 2H$^+$ + 2e$^-$ ⟶ RNHOH
NO$_2$	RNO$_2$ + 4H$^+$ + 4e$^-$ ⟶ RNHOH + H$_2$O

18-4 Polarografia de Pulso

A Fig. 18-5 mostrou o perfil do potencial usado na polarografia de *corrente direta* e de *corrente amostrada*. Aperfeiçoamentos inteligentes substituíram esses procedimentos com variações mais sensíveis chamadas *pulso normal*, *pulso diferencial* e *polarografia de onda quadrada*. Uma comparação das diferentes técnicas aplicadas para a mesma solução é mostrada na Fig. 18-10. A polarografia de corrente direta e a polarografia de corrente amostrada possuem um limite de detecção em torno de 10^{-5} M e podem resolver espécies com potenciais de semi-onda diferindo de 0,2 V. A polarografia de pulso normal diminui o limite de detecção para 10^{-6} M. A polarografia de pulso diferencial e a polarografia de onda quadrada fornecem limites de detecção próximos de 10^{-7} M e resoluções de 0,05 V. Para varrer de 0 a −1,3 V são necessários 5,4 min para polarogramas de corrente amostrada, pulso normal e pulso diferencial. A mesma varredura requer apenas 22 s (e uma simples gota de Hg) para o polarograma de onda quadrada.

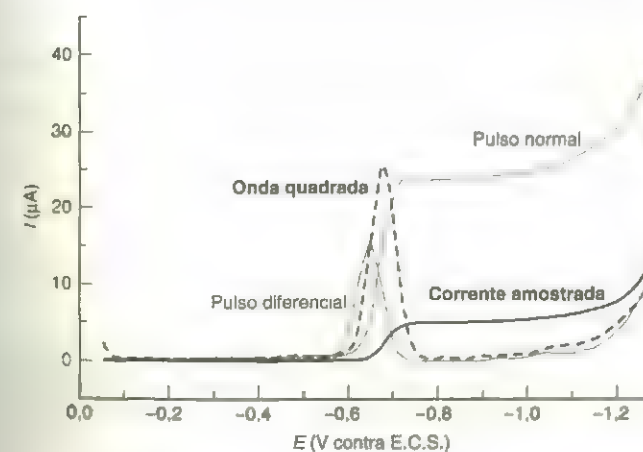


Fig. 18-10 Comparação de polarogramas de uma solução de Cd^{2+} a 0,5 mM em HCl a 1 M. Os seguintes parâmetros de operação são definidos nas Figs. 18-5, 18-11, 18-12 e 18-16. Corrente amostrada: tempo de gota = 1 s, nível de degrau = 4 mV, tempo de amostragem = 17 ms. Pulso normal: tempo de gota = 1 s, mudança no nível de degrau (ΔE_p) = 4 mV, largura do pulso = 50 ms, tempo de amostragem = 17 ms. Pulso diferencial: tempo de gota = 1 s, taxa de varredura = 4 mV/s, largura do pulso = 50 ms, amplitude de modulação = 50 mV, tempo de amostragem = 17 ms. Onda quadrada: tempo de gota = 1 s, altura do degrau (E_s) = 4 mV, período do pulso (τ) = 67 ms, altura do pulso (E_p) = 25 mV, tempo de amostragem = 17 ms.

Polarografia de Pulso Normal

A **polarografia de pulso normal** utiliza os pulsos de potencial na Fig. 18-11 e mede a corrente no final de cada pulso, que é também o fim de cada vida de gota. Um tempo de gota típico é de 1 s, com uma largura de pulso de 50 ms e um tempo de amostragem de 17 ms. No início de cada vida de gota, o potencial é inferior ao requerido para a redução do constituinte em análise, porém na prática não flui corrente e a concentração do constituinte próximo à superfície do mercúrio é alta. Se o pulso de potencial é grande o suficiente para reduzir o constituinte em análise, há uma grande *corrente farádica* porque a concentração do constituinte na superfície da gota é muito mais alta do que na polarografia de corrente amostrada. Esperamos pelo fim do pulso para medir a corrente de modo que a *corrente de transporte* pode cair significativamente (como na Fig. 18-5c). Após a gota ser desalojada, o potencial retorna ao seu valor inicial e novo constituinte em análise se difunde para a superfície da nova gota. O polarograma resultante assemelha-se a um polarograma de corrente amostrada, mas a corrente é maior e o limite de detecção é cerca de 10 vezes menor.

Polarografia de Pulso Diferencial

Na **polarografia de pulso diferencial**, pequenos pulsos são sobrepostos em uma rampa linear de potencial, como mostrado na Fig. 18-12. A altura do pulso é chamada de *amplitude de modulação*. Cada pulso de 5-100 mV de magnitude é aplicado durante os últimos 60 ms da vida de cada gota de mercúrio. A gota é então desalojada mecanicamente. A corrente é medida uma vez antes do pulso e novamente para os últimos 17 ms do pulso. O polarógrafo subtrai a primeira corrente da segunda e plota essa *diferença versus* o potencial aplicado (medido um pouco antes do potencial do pulso). O polarograma diferencial de pulso resultante está próximo da *derivada* de um polarograma de corrente direta, como mostra a Fig. 18-13.

Fig. 18-11 Perfil do potencial para a *polarografia de pulso normal*. A corrente é medida apenas durante os intervalos mostrados pelas linhas mais grossas.

Fig. 18-12 Perfil de potencial para a *polarografia de pulso diferencial*. A corrente é medida apenas durante os intervalos mostrados pelas linhas mais grossas.

Fig. 18-13 Comparação da corrente direta (C.D.) e a polarografia pulsada, diferencial (P.P D.) de clordiazepóxido $1,2 \times 10^{-4}$ M (a droga Librium) em 3 mL de H_2SO_4 0,05 M. Amplitude de modulação = 50 mV. Note a diferença das escalas de corrente para as duas curvas. A química que se julga ser completamente responsável por cada onda também é mostrada. [De M. R. Hackman, M. A. Brooks, J. A. F. de Silva, and T. S. Ma. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1075.]

Para ver por que uma derivada é produzida, considere a onda polarográfica na Fig. 18-14a. Periodicamente, o polarógrafo eleva o potencial e mede o aumento da corrente resultante. No potencial V_1, o aumento da corrente ΔI_1 é bastante pequeno. No potencial V_2, ΔI_2 é maior, e no potencial V_3, ΔI_3 é maior ainda. Plotando ΔI *versus* V, produzimos a curva na Fig. 18-14b que está próximo da derivada do polarograma de corrente direta.

A Fig. 18-15 mostra que, com o aumento da amplitude de modulação, o sinal aumenta, porém a resolução (separação dos picos vizinhos) diminui. Se a amplitude de modulação for muito grande, o polarograma de pulso diferencial não dá mais derivada com a forma exata.

O aumento da sensibilidade da polarografia de pulso normal ou diferencial em relação à polarografia de corrente direta se deve principalmente ao aumento na *corrente farádica* e à diminuição da *corrente capacitora*. Considere o caso em que o potencial do catodo é de −0,200 V e a concentração superficial do constituinte em análise está compatível com −0,200 V. Subitamente, um pulso é aplicado e o potencial muda para −0,250 V. Se o potencial fosse modificado *vagarosamente* de −0,200 para −0,250 V, a concentração do constituinte perto do eletrodo teria diminuído. Em vez disso, quando o pulso é aplicado, a concentração do constituinte está em um nível maior compatível com −0,200 V. No momento em que cada pulso é aplicado, há uma onda de espécies eletroativas em direção ao eletrodo de trabalho, causando um crescimento na corrente farádica. Assim que o constituinte reage, sua concentração diminui, e a corrente farádica decai. No instante em que o pulso é aplicado, a corrente capacitora também aumenta para carregar a gota. Como a gota se carrega, *a corrente capacitora diminui mais rapidamente do que a corrente farádica*. Na hora em que a corrente total é medida, a corrente capacitora decresce próximo a zero, mas a corrente farádica ainda é representativa.

A polarografia de pulso diferencial proporciona melhor resolução das ondas adjacentes do que a polarografia de pulso normal, porque é mais fácil distinguir o recobrimento parcial da derivada máxima do que o recobrimento parcial

Fig. 18-14 Ilustração mostrando por que o polarograma de pulso diferencial (*b*) é muito próximo da derivada do polarograma de corrente direta (*a*).

Fig. 18-15 Efeito da amplitude de modulação na altura do pico e na resolução na polarografia de pulso diferencial. [Princeton Applied Research Corp., Princeton, NJ, Application Note 151.]

das ondas polarográficas. Para análises quantitativas, medimos a corrente na altura de um pico em um polarograma de pulso diferencial e subtraímos a corrente residual no mesmo potencial medido na ausência do constituinte em análise.

Polarografia de Onda Quadrada

A forma da onda na **polarografia de onda quadrada** na Fig. 18-16 consiste em uma onda quadrada (linha cheia) sobreposta numa escadaria de potencial (linha pontilhada). A corrente é medida nas regiões 1 e 2 da figura, e a diferença $(I_1 - I_2)$ é plotada contra a escadaria de potencial. O polarograma resultante é um pico simétrico similar ao polarograma de pulso diferencial (Fig. 18-10).

A polarografia de onda quadrada é mais rápida e sensível do que a polarografia de pulso diferencial. O pulso inverso (anódico) na Fig. 18-16 provoca a reoxidação do produto de cada pulso anterior (catódico). O sinal polarográfico é a diferença entre as duas correntes. Ele é maior do que o sinal existente na polarografia de pulso diferencial porque a corrente inversa não é observada no polarograma de pulso diferencial. A amplitude ótima de pulso é cerca de $50/n$ mV, em que n é o número de elétrons envolvidos na reação redox. Para reações reversíveis, a polarografia de onda quadrada é cerca de cinco vezes mais sensível que a polarografia de pulso diferencial.

Com um período de pulso típico de 5 ms e altura do degrau de 10 mV, obtém-se um polarograma de onda quadrada integral, com largura de 1 V e com *uma gota de Hg em 0,5 s*. O experimento de pulso diferencial correspondente emprega um tempo 100 vezes maior. A Fig. 18-17 mostra como a polarografia de onda quadrada pode ser utilizada para detecção de compostos formados em uma cromatografia líquida. A cada intervalo de tempo, uma varredura 0,4 V é realizada e é registrado um polarograma completo. Os compostos são distinguidos pelos tempos nos quais emergem da coluna cromatográfica e por seus potenciais de semi-onda.

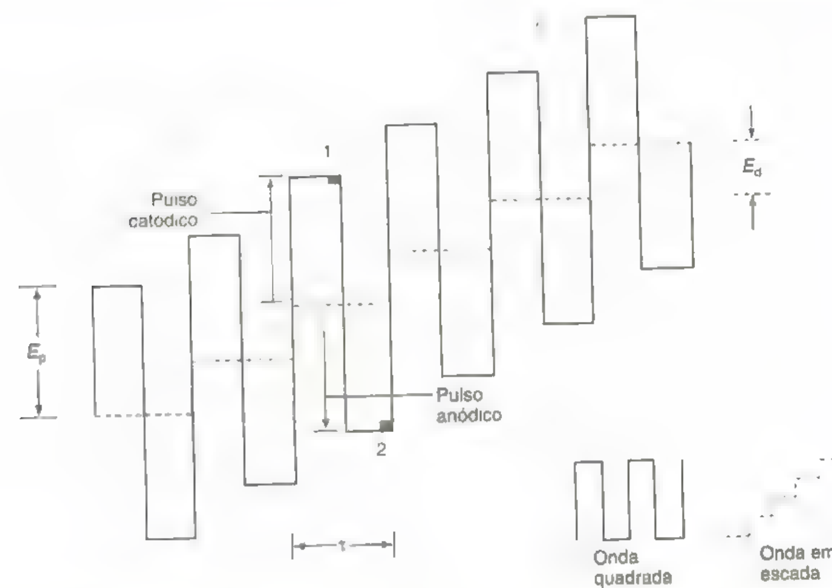
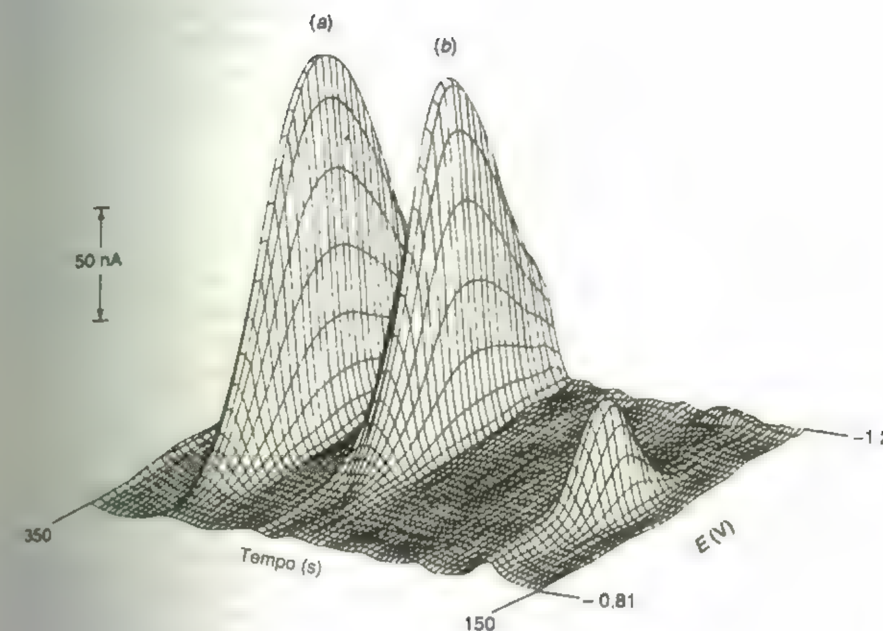


Fig. 18-16 Forma de onda da polarografia de onda quadrada. Os parâmetros típicos são o potencial de pulso $(E_p) = 25$ mV, a altura de degrau $(E_s) = 10$ mV e o período de pulso $(\tau) = 5$ ms. A corrente é medida nas regiões 1 e 2.

18-5 Análise por Remoção

Na **análise por remoção**, o constituinte em análise de uma solução diluída fica concentrado dentro de uma gota de Hg por eletrorredução. A espécie eletroativa é *removida* do eletrodo pela inversão na direção do potencial de varredura. O potencial torna-se mais *positivo*, *oxidando* as espécies existentes na solução. A corrente medida durante a oxidação está relacionada à quantidade de constituinte que foi depositada inicialmente.[6] A Fig. 18-18 mostra um polarograma diferencial de pulso anódico por remoção de Cd, Pb e Cu do mel. Instrumentos de campo portáteis são usados para análises por remoção de Cr, Cd, Zn, Cu, Pb e Hg em solo contaminado.[7]



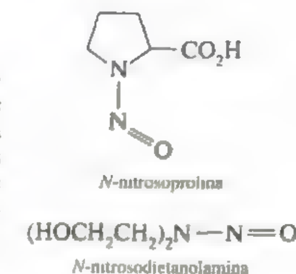


Fig. 18-17 Polarogramas de onda quadrada tridimensionais utilizados para controlar a eluição de (a) *N*-nitrosoprolina e (b) *N*-nitrosodietanolamina de uma coluna de cromatografia líquida. Os picos polarográficos ocorrem quando os compostos eletroativos alcançam o detector no final da coluna. [De J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A.]

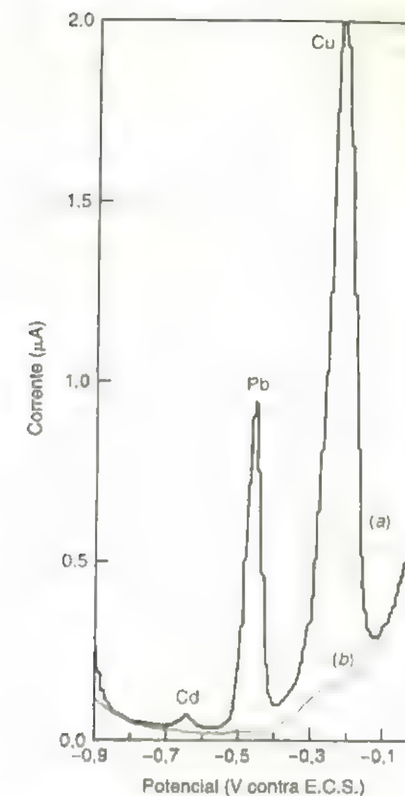
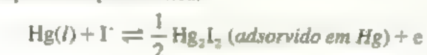


Fig. 18-18 (*a*) Voltamograma de remoção anódica (modo de pulso diferencial) do mel dissolvido na água e acidificado a pH 1,2 com HCl. Cd, Pb e Cu foram reduzidos da solução em um filme fino de Hg por 5 min a −1,4 V (contra E.C.S.) antes de se realizar o voltamograma. (*b*) Voltamograma obtido sem a etapa de redução de 5 min. As concentrações de Cd e Pb no mel são de 7 e 27 ng/g (ppb), respectivamente. A precisão da análise foi de 2-4%. [De Y. Li, F. Wahdat, and R. Neeb, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 678.]

Tabela 18-5 Limites de detecção para a análise por remoção

Constituinte	Modo de remoção	Limite de detecção
Ag^+	Anódico	2×10^{-12} M[a]
Testosterona	Anódico	2×10^{-10} M[b]
I^-	Catódico	1×10^{-10} M[c]

a. S. Dong and Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 341.
b. J. Wang, "Adsorptive Stripping Voltammetry," EG&G Princeton Applied Research Application Note A-7 (1985).
c. G. W. Luther III, C. Branson Swartz, and W. J. Ullman, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1721. O I^- é depositado dentro da gota de mercúrio por oxidação anódica:



$$Hg(l) + I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Hg_2I_2 \text{ (adsorvido em Hg)} + e$$

A análise por remoção é a técnica polarográfica mais sensível (Tabela 18-5), porque o constituinte em análise é concentrado a partir de uma solução diluída. Quanto maior for o tempo de concentração, mais sensível é a análise. Apenas uma fração do constituinte da solução é depositada, então a deposição pode ser efetuada em tempo reprodutível (como 5 min) com uma agitação reprodutível.

18-6 Voltametria Cíclica

A **voltametria cíclica** utiliza a onda triangular mostrada na Fig. 18-19 para o eletrodo de trabalho. Após aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 (normalmente por uns poucos segundos), a rampa é invertida para trazer o potencial ao seu valor no tempo t_2. O ciclo pode ser repetido diversas vezes.

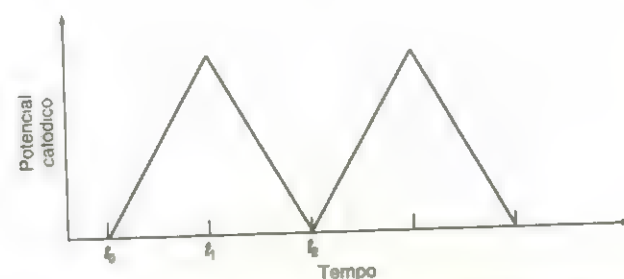


Fig. 18-19 Forma da onda utilizada na voltametria cíclica. Os tempos correspondentes estão indicados na Fig. 18-20.

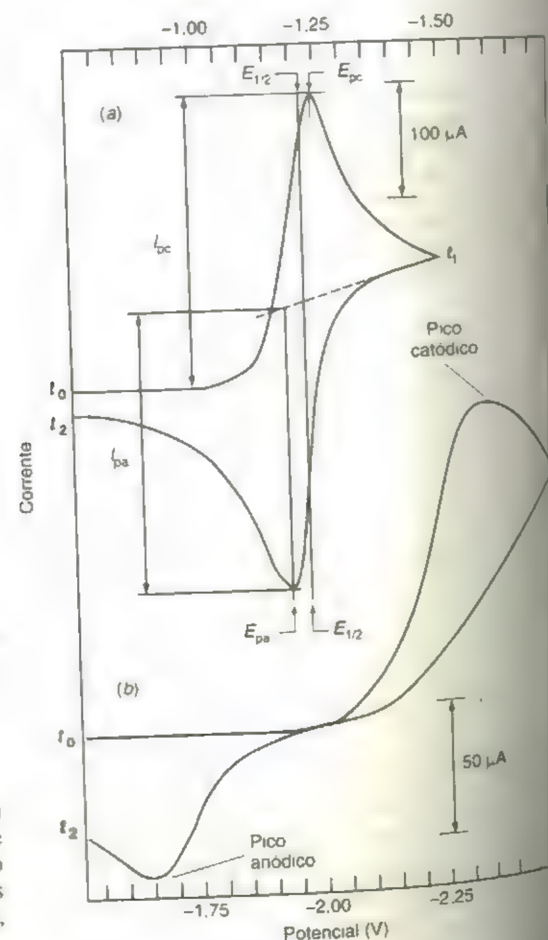
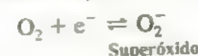


Fig. 18-20 Voltamogramas cíclicos de (*a*) O_2 1 mM em acetonitrila com o eletrólito $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,10 M e (*b*) 2-nitropropano 0,060 mM em acetonitrila com o eletrólito $(n\text{-}C_7H_{15})_4NClO_4$ 0,10 M. A reação na curva (*a*) é



$$O_2 + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Superóxido}}{O_2^-}$$

Eletrodo de trabalho, Hg; eletrodo de referência, Ag | $AgNO_3(aq)$ 0,001 M | $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,10 M em acetonitrila; velocidade de varredura = 100 V/s. I_{pa} é o pico da corrente anódica, e I_{pc} é o pico da corrente catódica. E_{pa} e E_{pc} são os potenciais em que essas correntes são observadas. [De D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 290.]

O início das curvas de potencial de corrente na Fig. 18-20, começando em t_0, assemelha-se aos polarogramas normais, com uma corrente residual seguida por uma *onda catódica*. Em vez de estabilizar-se no topo da onda, a corrente diminui à medida que o potencial aumenta.* Essa diminuição acontece porque o constituinte em análise fica rarefeito nas proximidades da superfície de eletrodo, e a difusão da solução original é muito lenta para reabastecer a concentração próxima do eletrodo. Na curva superior, no instante do máximo de potencial (t_1), a corrente catódica diminui para um valor bem pequeno. Após t_1, o potencial é invertido, porém a corrente catódica continua a circular porque o potencial ainda é suficientemente negativo para a redução. Quando o potencial se torna suficientemente menos negativo, o produto da redução próximo da superfície do eletrodo começa a ser oxidado. Essa reação origina uma *onda anódica*. Finalmente, assim que o produto da redução se esgota, a corrente anódica diminui para o seu valor inicial em t_2.

A Fig. 18-20a ilustra o comportamento de uma reação *reversível* que é rápida o bastante para manter em equilíbrio as concentrações dos reagentes e dos produtos na *superfície do eletrodo*. As correntes dos picos anódico e catódico possuem as mesmas magnitudes no processo reversível,** e

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2{,}22\,RT}{nF} = \frac{57{,}0}{n}\,(\text{mV}) \quad (\text{a } 25°\text{ C}) \qquad (18\text{-}11)$$

onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais nos quais as correntes dos *p*icos *a*nódicos e *c*atódicos são observadas e n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. O potencial de semi-onda, $E_{1/2}$, situa-se entre os dois picos. Para uma reação irreversível, os picos catódico e anódico são alongados e mais separados (Fig. 18-20b). No limite da irreversibilidade, onde a oxidação é muito lenta, nenhum pico anódico é encontrado.

Para uma reação reversível, a corrente do pico (I_p, em ampères) para o sentido direto do primeiro ciclo é proporcional à concentração do constituinte em análise e à raiz quadrada da velocidade de varredura.

$$I_p = (2{,}69 \times 10^8)n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (\text{a } 25°\text{ C}) \qquad (18\text{-}12)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação; A é a área do eletrodo (m^2); C é a concentração (mol/L); D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas (m^2/s); e v é a velocidade de varredura (V/s). Quanto maior a velocidade de varredura, maior será o pico da corrente, enquanto a reação permanecer reversível. Se as espécies eletroativas estiverem confinadas à superfície do eletrodo (e.g., adsorvidas no eletrodo), o pico de corrente será diretamente proporcional à velocidade de varredura em vez de proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura.

A voltametria cíclica é empregada para caracterizar o comportamento redox de compostos (tais como o C_{60} na Fig. 18-21) e para elucidar a cinética das reações dos eletrodos.[8] Pilhas engenhosamente projetadas permitem-nos medir espectros ópticos e de ressonância magnética de alguns intermediários, auxiliando assim a estabelecer suas estruturas. O Boxe 18-2 descreve como o espectro de absorvância óptica pode ser medido durante um experimento de voltametria.

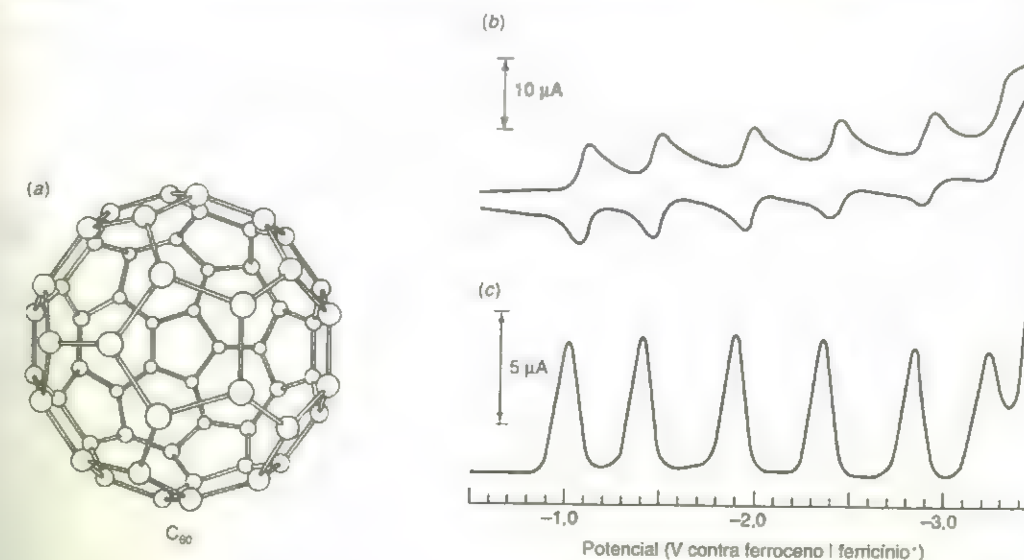


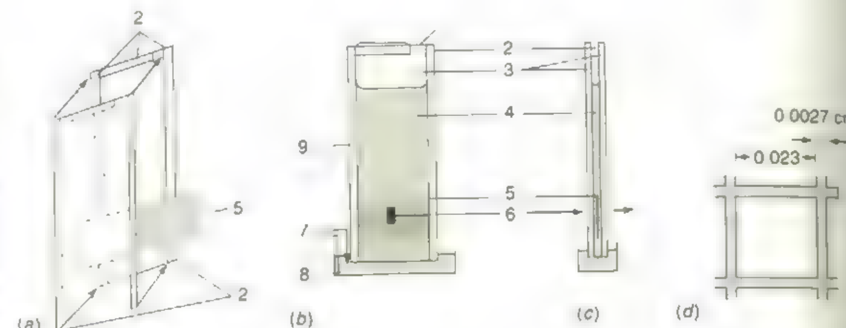
Fig. 18-21 (*a*) Estrutura do C_{60} (buckminsterfulereno). (*b*) Voltametria cíclica e (*c*) polarografia de pulso diferencial de solução 0,8 mM de C_{60} mostrando as seis ondas para a redução a C_{60}^-, C_{60}^{2-}, ..., C_{60}^{6-}. A solução acetonitrila/tolueno estava a −10° C com o eletrólito auxiliar $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+\ PF_6^-$. O eletrodo de referência contém o par redox ferroceno | ferricínio. O ferroceno é $(C_5H_5)_2Fe$, e o cátion ferricínio é $(C_5H_5)_2Fe^+$. A ligação no ferroceno foi mostrada na Seção 17-5. [De Q. Xie, E. Pérez-Cordero, and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978.]

*A corrente diminui após o pico catódico por causa da *polarização da concentração*.

**Para uma reação reversível, $E_{1/2}$ fica no meio entre os picos catódico e anódico.

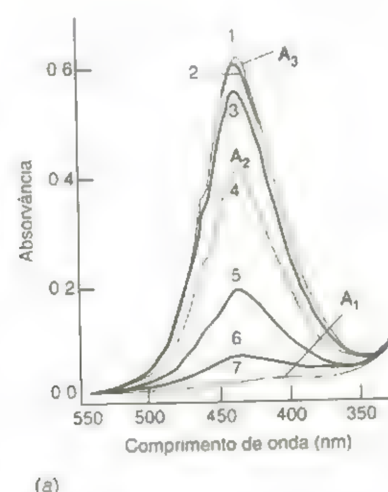
Boxe 18-2 Um Eletrodo de Camada Fina Opticamente Transparente[9]

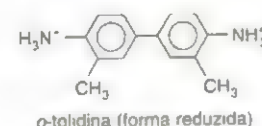
Uma célula engenhosamente projetada nos permite medir ao mesmo tempo as propriedades ópticas e eletroquímicas de uma solução. O elemento-chave é uma fina tela de ouro, que é o eletrodo de trabalho. A tela fica encaixada entre duas lâminas microscópicas, que formam uma célula de camada fina. A tela transmite 82% da luz que a atinge, de modo que um espectro visível da solução pode ser registrado colocando-se a célula em um espectrofotômetro. O volume de trabalho da célula é de 30-50 μL, e a eletrólise completa do soluto necessita de 30-60 s.



Eletrodo de camada fina opticamente transparente. (*a*) Montagem da célula. (*b*) Vista da frente. (*c*) Vista de lado. (*d*) Dimensões da rede de ouro. *Chave*: 1, Ponto onde a sucção é aplicada para trocar a solução; 2, Espaçadores de fita Teflon; 3, Lâminas microscópicas; 4, Solução; 5, Eletrodo de rede de ouro; 6, Caminho óptico do espectrômetro; 7, Eletrodos auxiliares e de referência; 8, Copo da solução; 9, Cimento epóxi. Se um eletrodo de rede de níquel recoberto com grafite pirolítico é substituído por ouro, a faixa do potencial de trabalho se torna 0,7 V mais negativo.[10]

Os espectros mostrados aqui foram realizados durante a redução da *o*-tolidina. A partir desses espectros, pode ser medida a fração de *o*-tolidina reduzida em cada potencial.





(*a*) Espectro de camada fina de *o*-tolidina 0,97 M, ácido acético 0.5 M e $HClO_4$ 1,0 M para valores diferentes de potencial aplicado (contra o E.C.S.): 1, 0,800; 2, 0,660; 3, 0,640; 4, 0,620; 5, 0,600; 6, 0,580; 7, 0,400 V. A espessura da pilha é de 0,17 mm. (*b*) Estrutura da forma reduzida da *o*-tolidina.

Microeletrodos

Eletrodos com diâmetros em torno de ~1 μm (um centésimo do diâmetro de um fio de cabelo humano) podem se ajustar dentro de células vivas.[11] A área superficial do eletrodo é pequena, de modo que o número de moléculas que chegam à superfície num dado momento é baixo, e a corrente é minúscula. Com uma pequena corrente, a perda ôhmica (= *IR*) em um meio altamente resistivo é pequena, permitindo utilizar microeletrodos* em soluções não-aquosas pouco condutoras e até mesmo dentro de membranas poliméricas. A capacitância elétrica da camada dupla

*Vantagens dos microeletrodos:
- Eles se encaixam em lugares pequenos.
- São úteis em meios resistivos não-aquosos (devido às pequenas perdas ôhmicas).
- A rápida tensão de exploração (possivelmente graças à pequena capacitância da camada dupla) permite estudar espécies com curto período de vida.
- Sensibilidade aumentada em várias ordens de magnitude por causa da baixa corrente de carreamento.

(Boxe 18-1) de um microeletrodo é muito pequena. Baixa capacitância fornece baixa corrente de fundo relativa à corrente farádica de uma reação redox, diminuindo o limite de detecção por mais de três ordens de magnitude em relação aos eletrodos convencionais.[12] Essa baixa capacitância também permite que o potencial do eletrodo varie a taxas de até 500 kV/s, permitindo assim que espécies com tempos de vida menores do que 1 μs sejam estudadas.

A Fig. 18-22 mostra um eletrodo de fibra de carbono que tem 1 μm de diâmetro e é revestido por um polímero isolante. O carbono é facilmente obstruído pela adsorção de moléculas orgânicas dentro das células vivas, de modo que se coloca eletroliticamente uma fina camada de Pt ou Au sobre o carbono mostrado na Fig. 18-22b. O eletrodo metalizado é limpo in situ (dentro da célula durante um experimento) por um pulso de potencial anódico que dessorve as espécies ligadas na superfície e produz uma camada de óxido no metal, seguido por um pulso catódico que reduz o óxido.[13]

A Fig. 18-23 apresenta um microeletrodo de fibra de carbono revestido com uma membrana de troca catiônica chamada Nafion. Esta membrana, cuja estrutura molecular foi mostrada no Problema 17-11, Capítulo 17, possui cargas negativas fixas. Os cátions da solução se difundem rapidamente através da membrana, porém os ânions são repelidos pelas cargas negativas. A Fig. 18-24 mostra um voltamograma cíclico do neurotransmissor dopamina, que é oxidado próximo de +0.12 V (contra o E.C.S.). As concentrações de dopamina dentro do cérebro de um rato podem ser medidas por um eletrodo de fibra de carbono revestido com Nafion.[14] Habitualmente o ascorbato interfere na análise da dopamina. No entanto, a membrana de Nafion repele o ânion ascorbato mas admite o cátion dopamina. A reação à dopamina é 1.000 vezes maior do que a reação ao ascorbato na mesma concentração. Um microeletrodo semelhante revestido por Nafion foi utilizado para medir a concentração de oxigênio dissolvido dentro de um simples neurônio.[15]

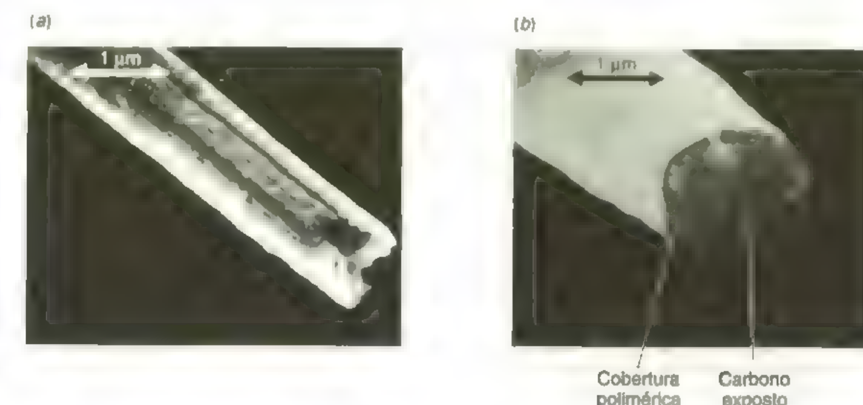


Fig. 18-22 (*a*) Micrográfico de varredura eletrônica de uma fibra de carbono que foi gravada para um diâmetro de ~1 μm com desenho através de fogo. (*b*) Fibra de carbono com um recobrimento isolante fino, formado pela co-polimerização eletrolítica do fenol e do 2-alilfenol. Uma vez recoberto, a ponta da fibra é a única superfície eletroquimicamente ativa. [Fotos cortesia de Andrew Ewing, Pennsylvania State University. De T. G. Strein and A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1368.]

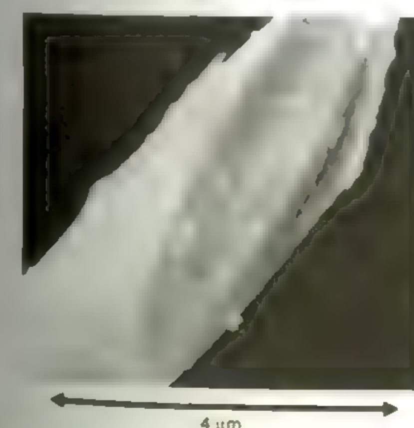


Fig. 18-23 Micrografia eletrônica da ponta de um eletrodo de fibra de carbono recoberto com Nafion. O carbono dentro do eletrodo tem um diâmetro de 10 μm. O Nafion permite que o cátion passe mas o impede a passagem de ânions. [Foto cortesia de R. M. Wightman. De R. M. Wightman, L. J. May, and A. C. Michael, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 769A.]

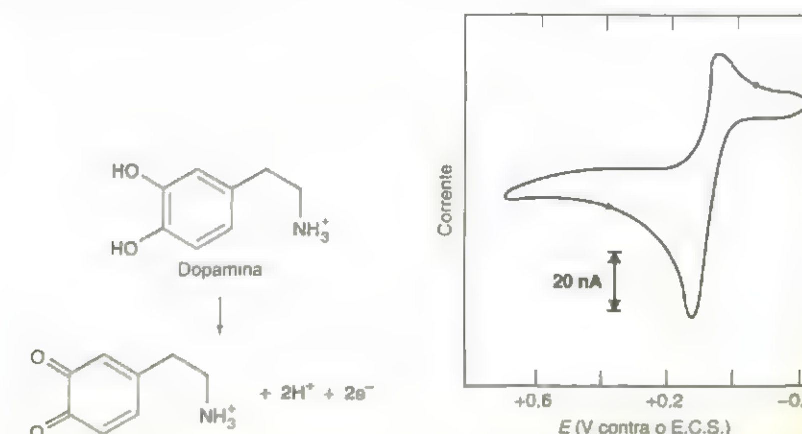


Fig. 18-24 Voltamograma cíclico da dopamina obtido utilizando-se eletrodo de carbono recoberto com Nafion em pH 7,4. A varredura começa e termina em −0,2 V. [De R. M. Wightman, L. J. May, and A. C. Michael, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 769A.]

18-7 Titulações Amperométricas

A *amperometria* é a medida de corrente elétrica para fins analíticos.* Na Fig. 17-13, um circuito amperométrico com dois eletrodos de platina foi utilizado para detectar o excesso de Br_2 no final de uma titulação coulométrica do cicloexeno. Um eletrodo de platina é considerado **polarizável** porque seu potencial é modificado facilmente quando apenas uma pequena corrente circula. Em comparação, um eletrodo de calomelano é considerado **não-polarizável** porque seu potencial permanece constante, a menos que uma grande corrente esteja circulando.

Um eletrodo de trabalho comum para a amperometria é o **eletrodo de disco rotatório** na Fig. 18-25. Este eletrodo pode medir H_2O_2 em concentrações tão baixas quanto 20 nM na água da chuva.[19] O H_2O_2 é oxidado a O_2 a +0,4 V (contra E.C.S.) na superfície da Pt. O eletrodo gira a ~600 rpm, trazendo o constituinte em análise à superfície por convecção, como se mostra na figura. A corrente resultante é muito maior do que a que surge apenas da difusão. Para espécies facilmente redutíveis — tais como Ag^+, Br_2 e Fe^{3+} — e para reações anódicas, é preferível um eletrodo rotacional de Pt em relação ao eletrodo de gotas de Hg. O eletrodo de Pt possui uma faixa catódica menos útil do que o de Hg graças ao baixo sobrepotencial da redução do H^+ na Pt.

A Fig. 18-26 mostra uma hábil estratégia de medida amperométrica para substâncias biológicas tais como o antígeno prostático-específico (PSA) no sangue humano. A membrana de náilon porosa na Fig. 18-26a é recoberta de um lado com uma fina camada de 60 nm de ouro, deixando os poros abertos. A molécula contendo enxofre, ácido tióctico, é então ligada ao Au, e o anticorpo para PSA é covalentemente ligado ao ácido tióctico.

Na Fig. 18-26b, sangue contendo o constituinte em análise (PSA, mostrado como ⟨P⟩) é adicionado ao *lado direito* da membrana. Há um excesso de anticorpo ligado à superfície do ouro, então nem todos os sítios de anticorpo estarão ocupados pelo PSA. Um anticorpo anti-PSA covalentemente ligado a uma enzima é também adicionado em excesso à direita. Essa molécula, mostrada como >-Ⓔ, liga-se ao PSA, o qual está agora ligado ao eletrodo. Cada molécula de constituinte que se liga ao anticorpo na membrana agora ancora uma molécula de enzima na membrana.

Fig. 18-25 Eletrodo de disco rotatório. Apenas a superfície polida inferior do eletrodo entra em contato com a solução. O diâmetro típico do eletrodo é 5 mm, mas os microeletrodos rotatórios com dimensões micrométricas também são usados.

*O Boxe 18-3 descreve uma das aplicações mais importantes da amperometria: a medida de oxigênio dissolvido.

Boxe 18-3 Eletrodos de Oxigênio

O oxigênio em solução é medido amperometricamente com um **eletrodo de Clark**,[16] no qual o catodo de Pt está sustentado em −0,6 V com relação ao anodo de Ag | AgCl. A célula é recoberta por uma membrana semipermeável de Teflon, através da qual o oxigênio pode se difundir em poucos segundos. A corrente entre os dois eletrodos é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido.

Catodo: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$

Anodo: $2Ag + 2Cl^- \rightleftharpoons 2AgCl + 2e^-$

Eletrodo de oxigênio de Clark. [De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1995).]

O eletrodo é calibrado em soluções com concentrações de oxigênio conhecidas.

Um eletrodo de Clark pode se adaptar dentro de um fio de cateter cirúrgico com 1,5 mm de diâmetro e armazenado em condições estéreis e secas.[17] Quando inserido pela artéria umbilical de um recém-nascido, a água se difunde dentro do eletrodo e o ativa. Dessa forma, a concentração de oxigênio sangüíneo é controlada para detectar uma emergência respiratória. O sensor responde em 20-50 s à administração de O_2 para respiração ou para ventilação mecânica dos pulmões.

O sensor potenciométrico de oxigênio do automóvel do início deste capítulo contém uma camada de Y_2O_3- dopado com ZrO_2 revestido com eletrodos porosos de Pt. Da mesma forma que o LaF_3 dopado com EuF_2 contém íons fluoreto móveis (Fig. 15-17), o ZrO_2 dopado com Y_2O_3 possui lacunas de oxigênio que permitem que os íons óxido se disseminem pelo sólido em temperaturas elevadas (~900° C). No diagrama a seguir, um lado do sensor está exposto a um gás de exaustão desconhecido, e o outro lado está exposto a um gás de referência (tal como a atmosfera). Se a concentração de O_2 for maior no lado esquerdo do que no lado direito, o O_2 se dissemina pelos poros do eletrodo de Pt da esquerda e é reduzido ao seu óxido na superfície do Y_2O_3- dopado com ZrO_2. Os íons óxido se disseminam pelo sólido e são oxidados no eletrodo do lado direito. A química redox produz uma diferença de potencial entre os dois eletrodos que é medida por um potenciômetro.[18]

Como o sensor de oxigênio trabalha. A diferença de potencial entre os dois eletrodos é regida pela equação de Nernst: $\Delta V = (RT/2F)\ln\{P_{O_2}(\text{esquerda})/P_{O_2}(\text{direita})\}$, onde R é a constante dos gases, T é a temperatura do sensor e F é a constante de Faraday.

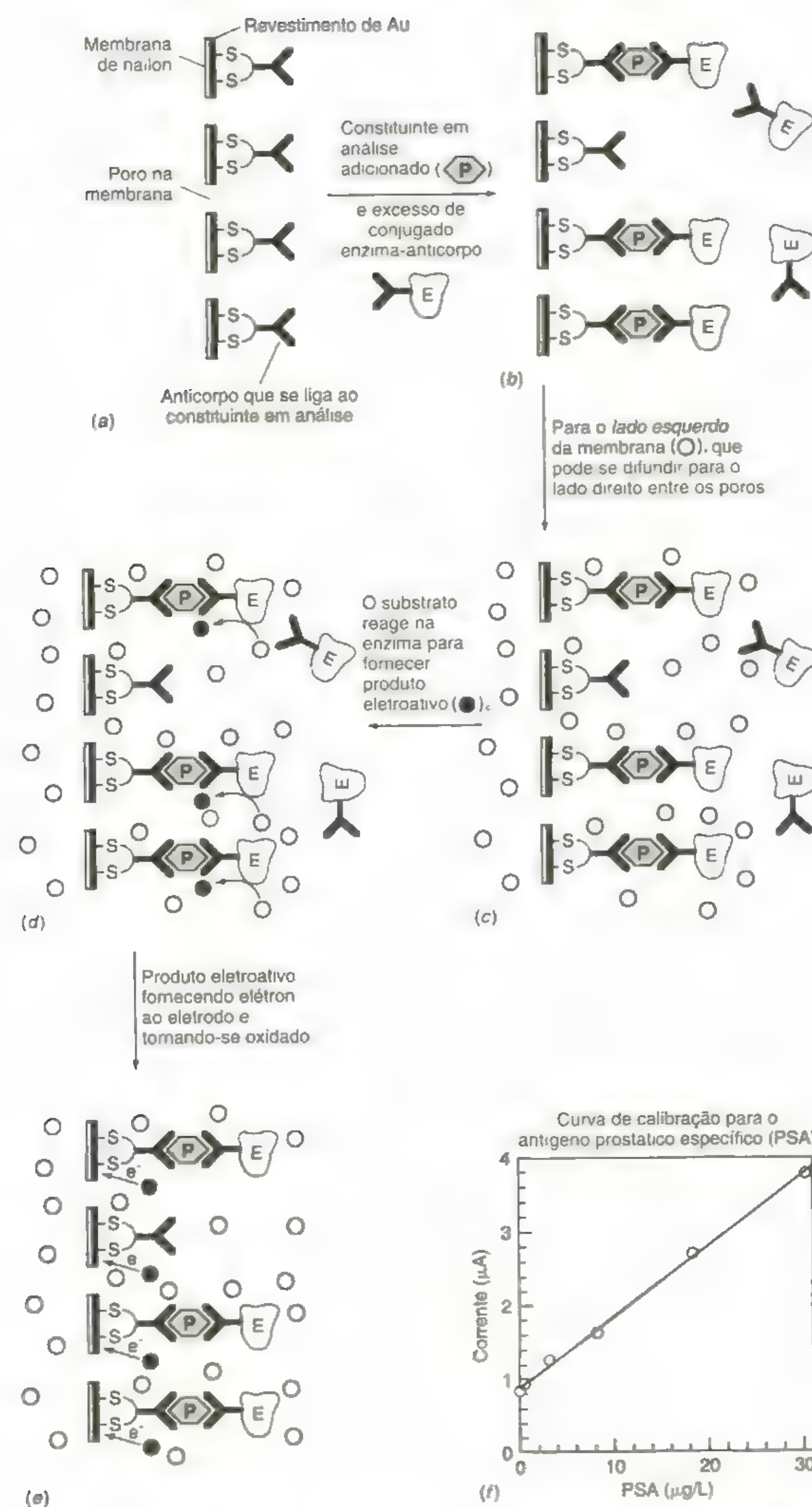
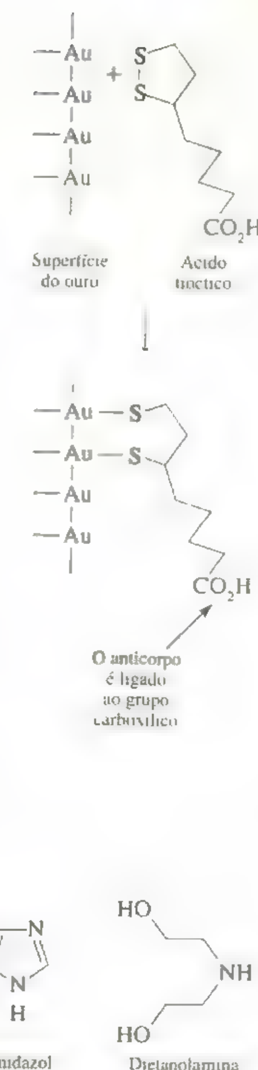


Fig. 18-26 Esquema para uma medida amperométrica de proteínas específicas no sangue total. [Adaptado de C. Duan and M. E. Meyerhoff. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1369; e M. E. Meyerhoff. C. Duan. and M. Meusel. *Clin. Chem.* **1995**, *41*, 1378.]

Na Fig. 18-26c, a molécula de substrato O é adicionada do *lado esquerdo* da membrana e se difunde através dos poros para o lado direito. Na Fig. 18-26d, O reage com a enzima e é convertido no produto eletroativo ●. Na Fig. 18-26e, ● é oxidado no eletrodo de ouro. A corrente elétrica da oxidação é proporcional à concentração de ● próxima à superfície do eletrodo. A medida é feita rápido o suficiente após a adição do substrato no lado esquerdo da membrana, que o substrato tem pouco tempo para se difundir dentro do corpo da solução e reagir com a enzima livre do lado direito da figura. A curva de calibração na Fig. 18-26f mostra um aumento linear na corrente com o aumento do constituinte.

Cada molécula de enzima converte rapidamente várias moléculas de substrato (O) em produto (●). Portanto, cada molécula de constituinte em análise (P) é responsável por produzir várias moléculas de ●. Dizemos que a resposta analítica é *amplificada*, porque uma molécula de constituinte em análise produz várias moléculas de produto que é finalmente detectado.



18-8 Titulação Karl Fischer de H_2O

Um dos procedimentos mais utilizados em toda a química analítica é a **titulação Karl Fischer**,[20] que pode medir a água residual em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e numerosas outras substâncias. O compartimento principal da pilha de titulação na Fig. 18-27 contém a solução do anodo mais a amostra desconhecida. O compartilhamento menor à esquerda possui um eletrodo interno de Pt imerso numa solução catódica e um eletrodo externo de Pt imerso na solução anódica do compartimento principal. Os dois compartimentos estão separados por uma membrana íon-permeável. À direita do diagrama está um par de eletrodos de Pt utilizado para detecção do ponto final. O septo à direita é para a injeção da amostra por meio de seringa sem a introdução desnecessária de ar contendo traços de água.

A solução do anodo contém um álcool, uma base, SO_2, I^- e, possivelmente, outros solventes orgânicos. Metanol e dietileno glicol monometil éter ($CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) são álcoois típicos. Bases típicas são o imidazol e a dietanolamina.* A piridina, que foi empregada na fórmula original de Fischer, foi trocada por causa da sua toxicidade e taxas de reação muito lentas. A mistura de solventes orgânicos pode conter clorofórmio, metanol, tetracloreto de carbono, formamida ou outros solventes. A tendência é evitar solventes clorados devido aos seus riscos ambientais. Quando analisamos substâncias apolares tais como óleo de transformador, solvente suficiente, tal como cloro-

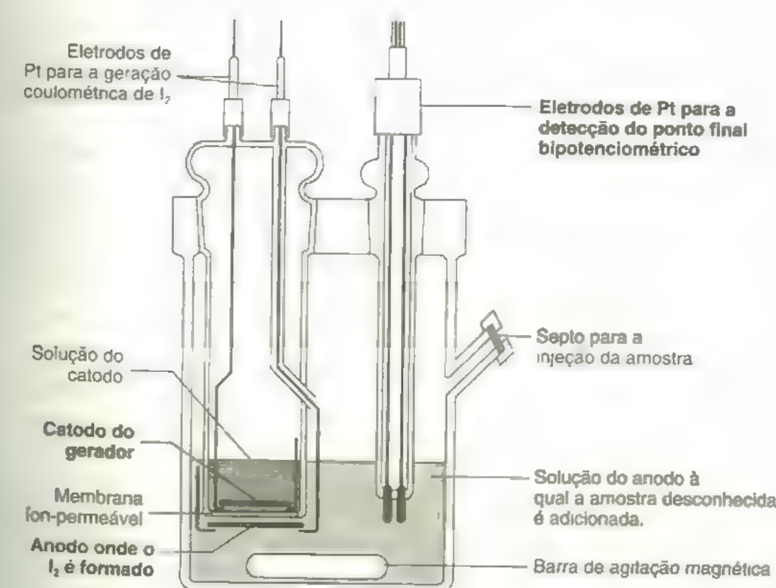
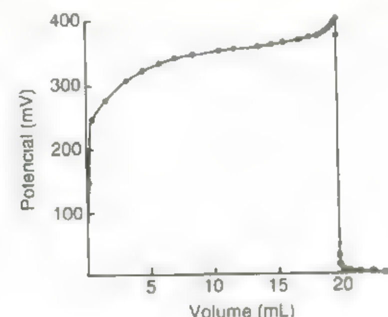


Fig. 18-27 Aparelhagem para a titulação coulométrica Karl Fischer.

*O pH é mantido na faixa de 4 a 7. Acima de pH 8, ocorre a reação não-estequiométrica. Abaixo de pH 3, a reação é muito lenta.

Demonstração 18-1 Os Conectores Karl Fischer de um Medidor de pH

Alguns dos medidores de pH contêm um par de tomadas na parte de trás que são chamadas de "K-F" ou "Karl Fischer". Quando são seguidas as instruções do fabricante, aplica-se uma corrente constante (geralmente em torno de 10 μA) através desses terminais. Para efetuar uma titulação bipotenciométrica, são conectados eletrodos de Pt aos terminais K-F. O medidor é fixado na escala de milivolt, que mostra o potencial necessário para manter a corrente constante entre os eletrodos.



A figura mostra os resultados de uma titulação bipotenciométrica do ácido ascórbico com I_3^-. Dissolveu-se ácido ascórbico (146 mg) em 200 mL de água em um bécher de 400 mL. Dois eletrodos de Pt foram conectados às saídas K-F do medidor de pH e espaçados em cerca de 4 cm na solução com agitação magnética. A solução foi titulada com solução 0,04 M de I_3^- (preparada com a dissolução de 2,4 g de KI mais 1,2 g de I_2 em 100 mL de água), e o potencial foi registrado após cada adição. Antes do ponto de equivalência, todo o I_3^- é reduzido a I^- pelo excesso de ácido ascórbico. A Reação B pode ocorrer, porém a Reação A não pode. Um potencial de cerca de 300 mV é necessário para sustentar uma corrente de 10 μA (O par ascorbato | deidroascorbato não reage no eletrodo de Pt e não pode carregar a corrente.) Após o ponto de equivalência, excesso de I_3^- está presente; assim, as reações A e B ocorrem, e o potencial cai bruscamente.



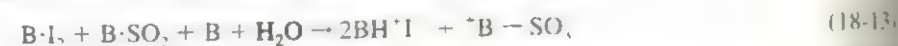
Catodo: $$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \qquad \text{(A)}$$



Anodo: $$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^- \qquad \text{(B)}$$

fórmio, deve ser usado para tornar a reação homogênea. Do contrário, a mistura presa em micelas ou emulsões fica inacessível aos outros reagentes.[21]

O anodo na parte inferior à esquerda da Fig. 18-27 gera I_2 pela oxidação de I^-. Na presença de água, reações estequiométricas ocorrem entre o álcool (ROH), a base, (B), SO_2 e I_2.



$$B\cdot I_2 + B\cdot SO_2 + B + H_2O \rightarrow 2BH^+I^- + {}^+B-SO_3^- \qquad (18\text{-}13)$$



$${}^+B-SO_3^- + ROH \rightarrow BH^+ROSO_3^- \qquad (18\text{-}14)$$

A reação final é a oxidação do SO_2 pelo I_2, com a formação de um sulfato alquilado como produto. Um mol de I_2 é consumido para cada mol de H_2O presente no meio de reação.

Em um processo comum, o compartimento principal na Fig. 18-27 é enchido com a solução do anodo e o gerador coulométrico é enchido com a solução do catodo que pode conter reagentes destinados a serem reduzidos no catodo. A corrente circula até que toda a umidade do compartimento principal seja consumida, como indica o sistema de detecção do ponto final descrito a seguir. Uma amostra desconhecida é injetada através do septo e o coulômetro funciona de novo até a umidade injetada ter sido consumida. Dois moles de elétrons correspondem a 1 mol de I_2, que corresponde a 1 mol de H_2O.

Uma medida **bipotenciométrica** é a forma mais comum de se detectar o ponto final de uma titulação Karl Fischer. O circuito detector mantém uma *corrente constante* (geralmente de 5 ou 10 μA) entre os dois eletrodos detectores à direita na Fig. 18-27, enquanto mede o potencial necessário para sustentar a corrente. Antes do ponto de equivalência, a solução contém I^-, mas pouco I_2 (que é consumido na Reação 18-13 com a mesma rapidez com que é gerado pelo coulômetro). Para manter uma corrente de 10 μA, o potencial do catodo deve ser suficientemente negativo para reduzir o solvente.



$$CH_3OH + e^- \rightleftharpoons CH_3O^- + \frac{1}{2}H_2(g)$$

No ponto de equivalência, o excesso de I_2 aparece subitamente, e a corrente pode ser transmitida a um potencial muito baixo pelas Reações A e B na Demonstração 18-1. A queda abrupta de potencial determina o ponto final.

Os pontos finais nas titulações Karl Fischer tendem a ser impulsionados pela corrente por causa das reações químicas lentas e da lenta dispersão da água para dentro da pilha a partir do ar. Alguns instrumentos medem a velocidade na qual o I_2 deve ser gerado para manter o ponto final e comparam essa velocidade com a medida antes de a amostra ter sido adicionada. Outros instrumentos permitem que se agrupe um tempo de "permanência do ponto final", normalmente de 5 a 60 s, durante o qual o potencial do detector deve estar estável para definir o ponto final.

Um trabalho cuidadoso com reagentes e equipamentos apropriados dá resultados que superestimam sistematicamente em 0,5% o teor de H_2O da amostra desconhecida para uma faixa de H_2O de 10-20 mg. A precisão de análises reproduzidas de 10-20 mg de H_2O é de aproximadamente 1 a 2%. Grandes quantidades de água apresentam resultados com melhor precisão e exatidão.

Termos para Compreensão

amperometria	eletrodo de disco rotatório	polarografia de corrente amostrada	polarograma
análise por remoção	eletrodo de gotas de mercúrio	polarografia de corrente direta	potencial de semi-onda
corrente carreadora	eletrodo não-polarizável	polarografia de onda quadrada	titulação bipotenciométrica
corrente de difusão	eletrodo polarizável	polarografia de pulso diferencial	titulação Karl Fischer
corrente faradica	eletrólito auxiliar	polarografia de pulso normal	voltametria
dupla camada elétrica	onda polarográfica		voltametria cíclica
eletrodo de Clark	polarografia		

Resumo

Na polarografia, observamos a corrente circulando por uma pilha eletroquímica em função do potencial aplicado a um eletrodo de trabalho de gotas de mercúrio. Esse eletrodo produz polarogramas reprodutíveis porque uma nova superfície é frequentemente exposta. O eletrodo de Hg é especialmente útil para reações catódicas porque o alto sobrepotencial para a redução do H^+ na superfície do Hg impede interferência pela redução do H^+. A maioria dos processos anódicos deve ser observada com outros tipos de eletrodo porque o Hg é facilmente oxidado. A polarografia é muito útil em análise quantitativa porque a corrente de difusão (= corrente limitante − corrente residual) é proporcional à concentração do constituinte em análise se há concentração suficiente de eletrólito de suporte. A polarografia pode ser utilizada em análise qualitativa, porque o potencial de semi-onda ($E_{1/2}$) é característico de um constituinte em particular em um meio específico. A forma de uma onda polarográfica pode ser utilizada para encontrar o número de elétrons participantes de uma reação de eletrodo reversível. A dependência de $E_{1/2}$ da concentração do ligante pode ser usada para medir as constantes de estabilidade metal-ligante.

A polarografia de corrente direta com um eletrodo de gotas de mercúrio fornece polarogramas oscilantes com sensibilidade relativamente fraca. A polarografia de corrente amostrada, que elimina as oscilações, utiliza um perfil de potencial em escada para fazer medidas em sucessivas gotas estáticas de Hg. Esperando até o final de cada etapa de potencial de escada, a corrente de carreamento é próxima a 0, mas ainda há uma substancial corrente farádica oriunda da reação redox.

A polarografia de pulso normal alcança alta sensibilidade sobre a polarografia de corrente direta ou corrente amostrada pela aplicação de uma série de pulsos de potencial e medição de corrente após o decaimento da corrente de carreamento. Uma oscilação do potencial da corrente farádica acompanha cada pulso. A polarografia de pulso diferencial sobrepõe pulsos a uma rampa de potencial linear. A corrente é medida antes e no final de cada pulso, e a diferença é plotada em relação ao potencial para se obter um polarograma de forma derivada. O sinal pode ser aumentado pelo aumento da amplitude de modulação, e a resolução das ondas vizinhas é melhor do que na polarografia de corrente direta. A polarografia de onda quadrada proporciona uma melhoria na sensibilidade porque tanto a reação de redução quanto a de oxidação contribuem para o sinal observado. O aumento da velocidade da polarografia de onda quadrada permite medidas em tempo real que não são possíveis em outros métodos eletroquímicos.

Na voltametria de remoção anódica, a forma de polarografia mais sensível, o constituinte em análise é concentrado dentro de uma gota de mercúrio por redução num potencial fixado em um tempo fixo. O potencial é feito mais positivo, e a corrente é medida assim que o constituinte é oxidado espontaneamente. Na voltametria cíclica, é aplicada uma onda de forma triangular, e os processos catódicos e anódicos são observados sucessivamente. Os microeletrodos se ajustam dentro de pequenos lugares, e suas correntes permitem que eles sejam utilizados em meios resistivos, não-aquosos. Sua baixa capacitância aumenta a sensibilidade pela redução da corrente de carreamento, e permite que a varredura do potencial seja muito rápida, possibilitando o estudo de espécies de tempo de vida muito curto.

A amperometria é a medida da corrente elétrica com fins analíticos. Ela pode usar dois eletrodos polarizáveis (para detectar o ponto final na Fig. 17-13) ou um eletrodo polarizável e outro eletrodo não-polarizável (referência). Um eletrodo de disco rotatório induz novo constituinte em análise para a sua superfície por rápida convecção. Em uma titulação biamperométrica, o potencial necessário para manter uma corrente constante entre dois eletrodos polarizáveis é medido. O potencial muda abruptamente no ponto de equivalência dessas titulações, quando qualquer um dos membros do par redox é criado ou destruído. A titulação Karl Fischer utiliza a coulometria para gerar um reagente que reage com a água e emprega a bipotenciometria para determinar a detecção do ponto final.

Exercícios

18-A. A análise de Ni^{2+} no nível de nanograma é possível com a polarografia de pulso diferencial.[22] A adição de dimetilglioxima a um tampão de citrato de amônio aumenta a resposta por um fator de 15.

Construa uma curva padrão e faça o prognóstico de quanta corrente é necessária se 54,0 μL de solução contendo 10,0 ppm de Ni^{2+} são adicionados a 5,00 mL de tampão.

Ni^{2+} (ppb)	Pico de corrente (μA)	Ni^{2+} (ppb)	Pico de corrente (μA)
19,1	0,095	114	0,500
38,2	0,173	132	0,581
57,2	0,258	151	0,650
76,1	0,346	170	0,721
95,0	0,429		

18-B. Utilizou-se Cd^{2+} como padrão interno na análise de Pb^{2+} por polarografia de pulso diferencial. O Cd^{2+} dá uma onda de redução a $-0{,}60$ ($\pm0{,}02$) V, e o Pb^{2+} dá uma onda de redução a $-0{,}40$ ($\pm0{,}02$) V. Verificou-se primeiro que a razão das alturas dos picos é proporcional à razão das concentrações em toda a faixa empregada no experimento. Os resultados para as misturas conhecida e desconhecida estão apresentados a seguir.

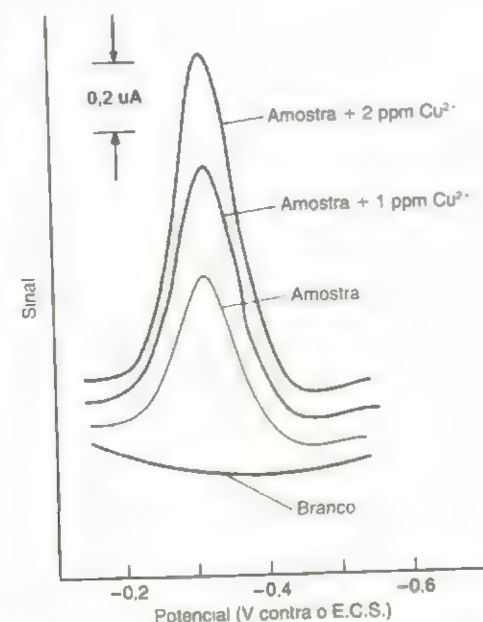
Constituinte	Concentração (M)	Corrente (μA)
Mistura conhecida		
Cd^{2+}	$3{,}23\ (\pm0{,}01) \times 10^{-5}$	$1{,}64\ (\pm0{,}03)$
Pb^{2+}	$4{,}18\ (\pm0{,}01) \times 10^{-5}$	$1{,}58\ (\pm0{,}03)$
Mistura desconhecida + Padrão interno		
Cd^{2+}	?	$2{,}00\ (\pm0{,}03)$
Pb^{2+}	?	$3{,}00\ (\pm0{,}03)$

A mistura desconhecida foi preparada misturando-se 25,00 ($\pm0{,}05$) mL de amostra de concentração desconhecida (contendo somente Pb^{2+}) mais 10,00 ($\pm0{,}05$) mL de solução $3{,}23$ ($\pm0{,}01$) $\times 10^{-4}$ M de Cd^{2+} e diluindo a 50,00 ($\pm0{,}05$) mL.

(a) Desconsiderando as incertezas, encontre a concentração de Pb^{2+} na amostra desconhecida não-diluída.

(b) Encontre a incerteza absoluta para a resposta a **(a)**.

18-C. Uma grande quantidade de Fe^{3+} interfere na análise polarográfica do Cu^{2+} porque o Fe^{3+} é reduzido a potenciais menos negativos do que o Cu^{2+} na maioria dos eletrólitos de suporte. A interferência é eliminada pela adição de hidroxilamina (NH_2OH), que reduz o Fe^{3+}, mas não o Cu^{2+}. A figura a seguir mostra o polarograma diferencial do Cu^{2+} na presença de 1.000 ppm de Fe^{3+} com $NH_3OH^+Cl^-$ saturado como eletrólito de suporte. Cada amostra foi levada para o *mesmo volume final*. Calculando a média das respostas para as duas adições-padrão, encontre $[Cu^{2+}]$ na amostra em solução.



Polarogramas diferenciais de pulso. Amplitude de modulação, 25 mV; intervalo da gota, 1 s; velocidade de varredura, 2 mV/s. Cada varredura é compensada (deslocada verticalmente) de uma outra anterior. Para medir a altura do pico relativa ao branco, subtraia o deslocamento vertical na extremidade esquerda da varredura. [De EG&G Princeton Applied Research Corp., Application Note 151.]

18-D. Os dados polarográficos para a reação



$$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Pb(em\ Hg) + 3OH^-$$

são dados na tabela a seguir.[23]

$E_{1/2}$ (V contra o E.C.S.)	$[OH^-]$ (M, livre de OH^-)
−0,603	0,011
−0,649	0,038
−0,666	0,060
−0,681	0,099
−0,708	0,201
−0,734	0,448
−0,747	0,702
−0,755	1,09

A espécie $HPbO_2$ pode ser tratada como $Pb(OH)_3^-$ graças ao equilíbrio



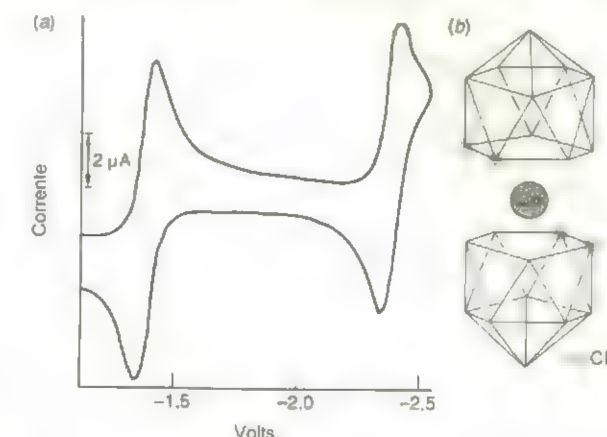
$$Pb(OH)_3^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

Use os dados da tabela para mostrar que $p = 3$ na Eq. 18-9, e encontre o valor de β_3 para $Pb(OH)_3^-$. O valor de $E_{1/2}$ (para o Pb^{2+} livre) na Eq. 18-10 é $-0{,}41$ V. Esse é o potencial de semi-onda para a reação $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(em\ Hg)$ em solução de HNO_3 1 M.

18-E. Considere o voltamograma cíclico do composto de Co^{3+} $Co(B_9C_2H_{11})_2^-$ apresentado a seguir. Sugira uma reação química para justificar cada onda. As reações são reversíveis? Quantos elétrons estão envolvidos em cada etapa? Esboce os polarogramas de corrente direta e de pulso diferencial esperados para esse composto.

Dados voltamétricos do $Co(B_9C_2H_{11})_2^-$

$E_{1/2}$ (V contra o E.C.S.)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
−1,38	1,01	60
−2,38	1,00	60



Voltamograma cíclico para o Exercício 18-E.

18-F. Esboce a forma de uma curva de titulação bipotenciométrica (E versus volume adicionado) para a adição de Ce^{4+} a uma solução de Fe^{2+}. Tanto o par Ce^{4+} | Ce^{3+} quanto o par Fe^{3+} | Fe^{2+} reagem reversivelmente nos eletrodos de Pt.

18-G. Na análise coulométrica da água por Karl Fischer, 25,00 mL de metanol "seco" puro precisaram de 4,23 C para gerar I_2 suficiente para reagir com o H_2O residual presente no metanol. Uma suspensão de 0,8476 g de um material polimérico finamente moído em 25,00 mL do mesmo metanol "seco" necessitou de 63,16 C. Encontre o peso percentual de H_2O no polímero.

Problemas

Polarografia

18-1. Por que a reação Cu(I) → Cu(0) possui diferentes potenciais de semi-onda com os eletrodos de Hg e de Pt? O potencial de semi-onda para a Reação 18-5 dependerá da composição do eletrodo?

18-2. Numa solução de NH_3 1 M/NH_4Cl 1 M, o Cu^{2+} é reduzido a Cu^+ próximo de $-0{,}3$ V (contra o E.C.S.), e o Cu^+ é reduzido a Cu (*em Hg*) próximo de $-0{,}6$ V.

(a) Esboce um polarograma qualitativo para uma solução de Cu^+.

(b) Esboce um polarograma qualitativo para uma solução de Cu^{2+}.

(c) Suponha que tenha sido utilizado Pt, em vez de Hg, como eletrodo de trabalho. Qual seria, pela sua expectativa, a redução potencial, se houver alguma?

18-3. O soluto é transportado ao eletrodo por difusão, convecção e atração eletrostática. Na polarografia, queremos que a corrente seja limitada pela difusão. Explique como a convecção e a atração eletrostática são minimizadas.

18-4. Faça gráficos mostrando as rampas de potencial usadas na polarografia de corrente direta e na polarografia de pulso diferencial. Nomeie os eixos. Nomeie a amplitude de modulação e mostre as duas regiões entre as quais ΔI é medido na rampa de pulso diferencial.

18-5. (a) Explique a diferença entre as correntes capacitora e faradaica.

(b) Por que a polarografia de pulso diferencial é mais sensível do que a polarografia de corrente direta?

(c) Por que a polarografia de onda quadrada é mais sensível do que a polarografia de pulso diferencial?

18-6. A corrente limitante na Tabela 18-2 é dada pela Eq. 18-3, exceto a constante $6{,}07 \times 10^4$, que foi usada no lugar de $7{,}08 \times 10^4$. A razão para essa substituição é que "antigamente" a corrente era medida no centro de cada oscilação, em vez de no topo, utilizando um galvanômetro balístico úmido. Para os dados da Tabela 18-2, $m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}28$ mg$^{2/3}$s$^{1/2}$. Calcule o coeficiente de difusão para o Pb^{2+} em solução de KNO_3 1,0 M.

18-7. No polarograma da Fig. 18-3, o coeficiente de difusão é 14 μA.

(a) Se a solução contém 25 mL de solução Cd^{2+} 0,50 mM, calcule a fração de Cd^{2+} reduzida por minuto de passagem de corrente.

(b) Se o intervalo da gota é de 4 s, quantos minutos seriam necessários para uma varredura de $-0{,}6$ a $-1{,}2$ V?

(c) Qual o percentual de modificação da concentração de Cd^{2+} durante a varredura de $-0{,}6$ a $-1{,}2$ V?

18-8. Utilize a Eq. 18-6 para deduzir uma expressão para $E_{3/4} - E_{1/4}$, em que $E_{3/4}$ é o potencial quando $I = 3/4\ I_d$ e $E_{1/4}$ se aplica quando $I = 1/4\ I_d$. O valor de $E_{3/4} - E_{1/4}$ é utilizado como um critério para a reversibilidade de uma onda polarográfica. Se $E_{3/4} - E_{1/4}$ estiver próximo do valor que você calculou, a reação provavelmente é reversível.

18-9. Um sinal de 2,0 μA foi observado na polarografia de uma solução com a mesma composição da Fig. 18-9a, preparada com a mistura de 10,0 mL de solução desconhecida de Al^{3+} com tampão e diluída a 100,0 mL. Use a Fig. 18-9a para calcular a concentração de Al^{3+} na solução desconhecida. Lembre-se de que a amostra foi diluída antes de se efetuar a medida.

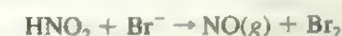
18-10. Uma amostra desconhecida deu um sinal polarográfico de 10,0 μA. Quando 1,00 mL de padrão 0,0500 M foi adicionado a 100,0 mL da solução desconhecida, o sinal aumentou para 14,0 μA. Encontre a concentração da solução desconhecida original.

18-11. O nitrito (NO_2^-) e o nitrato (NO_3^-) presentes em alimentos podem ser medidos pelo seguinte procedimento.[24]

Etapa 1. Dez gramas de uma amostra de alimento são misturados com 82 mL de solução de NaOH 0,07 M, transferida para um balão volumétrico de 200 mL e aquecida em banho de vapor por 1 hora. Em seguida, adicionam-se 10 mL de solução 0,42 M de $ZnSO_4$; após 10 minutos adicionais de aquecimento, a mistura é resfriada e diluída a 200 mL.

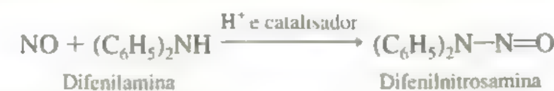
Etapa 2. Após os sólidos terem se assentado, mistura-se uma alíquota da solução sobrenadante com 200 mg de carvão para retirar diversos solutos orgânicos e faz-se a filtração.

Etapa 3. Uma alíquota de 5,00 mL da solução filtrada é colocada em um tubo contendo 5 mL de H_2SO_4 9 M e 150 μL de NaBr 85% em peso, que reage com nitrito, mas não com nitrato:



$$HNO_2 + Br^- \rightarrow NO(g) + Br_2$$

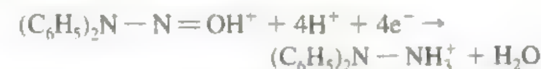
Etapa 4. O NO é transportado pelo borbulhamento da solução com N_2 purificado que passa subseqüentemente por uma solução retentora para converter o NO em difenilnitrosamina.



$$NO + (C_6H_5)_2NH \xrightarrow{H^+ \text{ e catalisador}} (C_6H_5)_2N{-}N{=}O$$

Difenilamina — Difenilnitrosamina

Etapa 5. A difenilnitrosamina ácida é analisada pela polarografia de pulso diferencial em $-0{,}66$ V (contra Ag | AgCl) para medir o NO liberado da amostra de alimento:



$$(C_6H_5)_2N - N{=}OH^+ + 4H^+ + 4e^- \rightarrow (C_6H_5)_2N - NH_3^+ + H_2O$$

Etapa 6. Para medir o nitrato, são adicionados 6 mL de H_2SO_4 18 M ao tubo da amostra na Etapa 3. O ácido promove a redução do HNO_3 a NO, que é então purgado com N_2 e retido e analisado como nas Etapas 4 e 5.



$$HNO_3 + Br^- \xrightarrow{\text{ácido forte}} NO(g) + Br_2$$

Dez gramas de uma amostra de bacon conferiram uma altura de pico de 8,9 μA na Etapa 5, que aumentou para 23,2 μA na Etapa 6. (A Etapa 6 mede a soma dos sinais do nitrato e do nitrito, e não apenas o sinal de nitrato.) Em um segundo experimento, os 5,00 mL da amostra na Etapa 3 foram reforçados com a adição-padrão de 5,00 μg do íon NO_2^-. A análise foi repetida para dar uma altura de pico de 14,6 μA na Etapa 5, que aumentou para 28,9 μA na Etapa 6.

(a) Encontre o teor de nitrito no bacon, expresso em microgramas por grama de bacon.

(b) Com base na razão dos sinais do nitrato e do nitrito no primeiro experimento, encontre o teor de nitrato em microgramas de nitrato por grama de bacon.

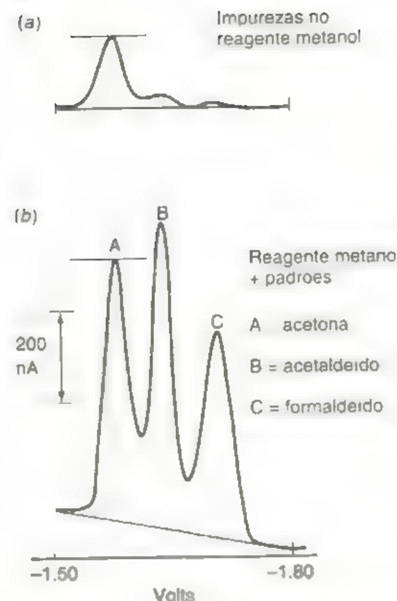
18-12. As seguintes correntes de difusão foram medidas a $-0{,}6$ V para $CuSO_4$ em NH_4Cl 2 M/NH_3 2 M. Utilize o método dos mínimos quadrados para estimar a concentração molar de uma solução desconhecida que está dando $I_d = 15{,}6$ μA.

$[Cu^{2+}]$ (mM)	I_d (μA)	$[Cu^{2+}]$ (mM)	I_d (μA)
0,0393	0,256	0,990	6,37
0,0780	0,520	1,97	13,00
0,1585	1,058	3,83	25,0
0,489	3,06	8,43	55,8

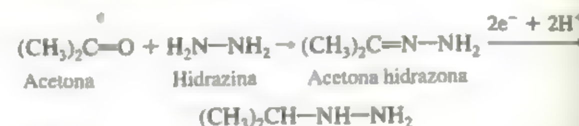
18-13. A droga Librium dá uma onda polarográfica em $E_{1/2} = -0{,}265$ V (contra o E.C.S.) em H_2SO_4 0,05 M. Cinqüenta mililitros de uma amostra contendo Librium deram uma altura de onda de 0,37 μA. Quando foram adicionados 2,00 mL de Librium 3,00 mM em H_2SO_4 0,05 M, a altura de onda aumentou para 0,80 μA. Encontre a concentração molar de Librium na amostra de concentração desconhecida.

18-14. O polarograma de pulso diferencial do metanol P.A. está apresentado no alto da figura a seguir, juntamente com um padrão feito pela adição de acetona 0,00100%, acetaldeído 0,00100%, e formaldeído 0,00100% ao metanol P.A. Estime o peso percentual de acetona no metanol P.A.

18-15. Considere um fio de cobre imerso numa solução de cloreto férrico. Esse sistema de par redox *misturado* pode ser descrito pelos voltamogramas experimentais mostrados aqui. A curva *a* representa a resposta de um anodo de Cu rotatório imerso em uma solução de Cl^- 3 M. O cobre é oxidado próximo a 0 V, e uma corrente grande é observada. A curva *b* foi gerada por um eletrodo de disco rotatório de Pt numa solução 3 M de Cl^- contendo Fe^{3+}. A relação corrente-potencial observada experimentalmente quando o eletrodo de cobre está imerso numa solução de Fe^{3+} é a mesma da soma das curvas *a* e *b*. Esboce essa curva e estime o *potencial misturado* no qual a corrente é 0. Este é o potencial em que a reação $Fe^{3+} + Cu(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cu^+$ caminha para o equilíbrio.



Para o Problema 18-14: Polarogramas de pulso diferencial de (*a*) metanol P.A. e (*b*) metanol contendo padrões adicionados. [De D. B. Palladino, *Am. Lab.*, August 1992, p. 56.] As soluções foram preparadas com a diluição de 25 mL de metanol (ou metanol mais padrões) até 100 mL com água contendo tampão e sulfato de hidrazina. A última solução reage com os compostos carbonílicos para formar hidrazonas, que são espécies eletroativas nessa análise.

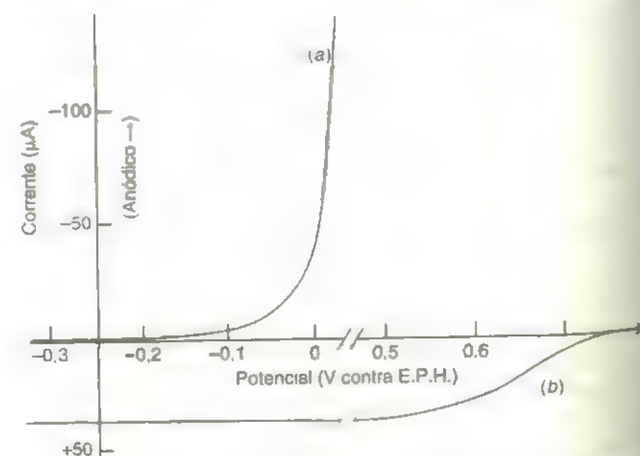


$$(CH_3)_2C{=}O + H_2N{-}NH_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}N{-}NH_2 \xrightarrow{2e^- + 2H^+} (CH_3)_2CH{-}NH{-}NH_2$$

Acetona — Hidrazina — Acetona hidrazona

Análise por Remoção

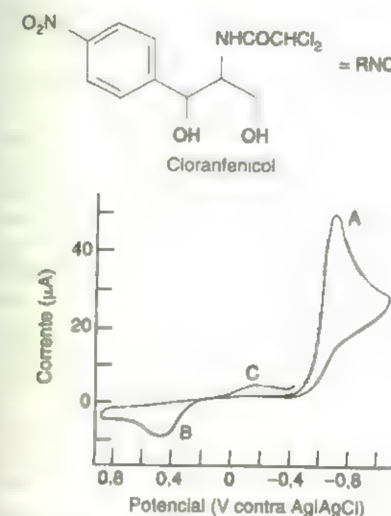
18-16. Explique o que é feito na voltametria por remoção. Por que a análise por remoção é a técnica polarográfica mais sensível?



Voltamogramas para o Problema 18-15. [De G. P. Power and I. M. Ritchie, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 1022.]

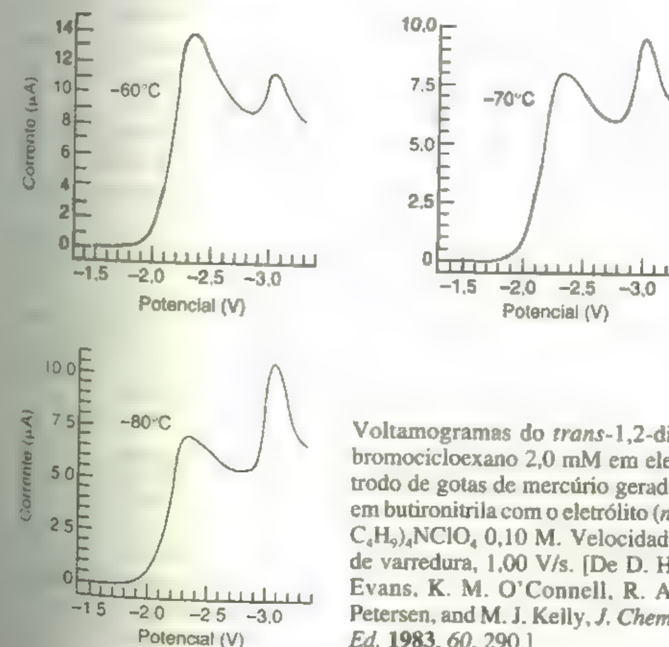
Voltametria Cíclica

18-17. O voltamograma cíclico do antibiótico cloranfenicol (abreviado como RNO_2) está apresentado a seguir. A varredura começou em 0 V, e o potencial foi varrido até o potencial negativo. A primeira onda catódica, A, é proveniente da reação $RNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow RNHOH + H_2O$. Explique o que acontece nos picos B e C utilizando a reação $RNO + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons RNHOH$. Por que o pico C não foi visto na varredura inicial?



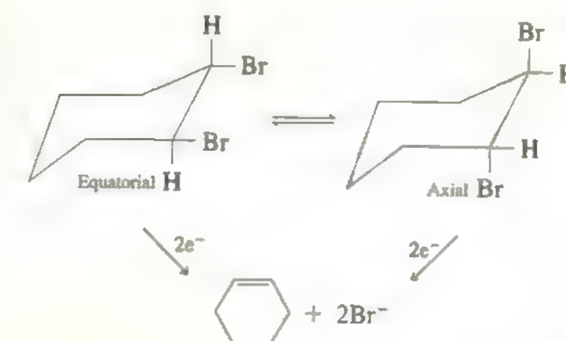
Voltamograma cíclico da solução de cloranfenicol $3{,}7 \times 10^{-4}$ M em tampão acetato 0,1 M, pH 4,62. O potencial do eletrodo de pasta de carbono foi varrido a uma velocidade de 350 mV/s. [De P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 702.]

18-18. Os voltamogramas cíclicos mostrados a seguir se devem à redução irreversível do *trans*-1,2-dibromocicloexano. À temperatura ambiente, vê-se apenas um pico (não mostrado). Em baixas temperaturas, são vistos dois picos. A $-60°$ C, o tamanho relativo do pico próximo a $-3{,}1$ V aumenta se a velocidade de varredura for aumentada.

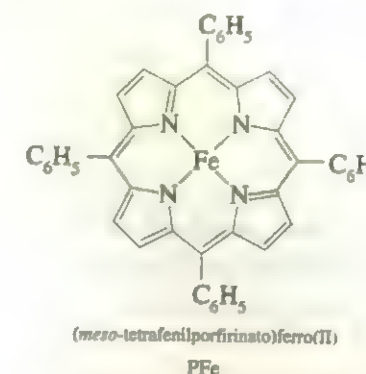


Voltamogramas do *trans*-1,2-dibromocicloexano 2,0 mM em eletrodo de gotas de mercúrio gerado em butironitrila com o eletrólito (n-$C_4H_9)_4NClO_4$ 0,10 M. Velocidade de varredura, 1,00 V/s. [De D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 290.]

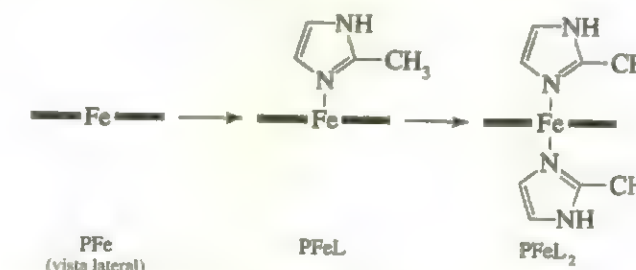
Use o esquema a seguir para explicar essas observações.



18-19. A tetrafenilporfirina^{2-} se liga ao íon metálico no centro de um anel planar que contém quatro nitrogênios ligantes.



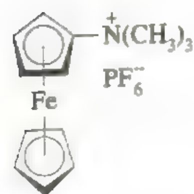
Quando o complexo de Fe^{3+}, PFe^+, é reduzido no eletrodo de carbono cristalino em solvente dimetilformamida contendo o eletrólito perclorato de tetrametilamônio, são observadas ondas de redução em $-0{,}18$ ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) e em $-1{,}02$ V ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^+$) contra Ag | AgCl. Quando uma concentração de 10 mM de 2-metilimidazol é adicionada à solução 1 mM de PFe^+, as ondas se deslocam para $-0{,}14$ e $-1{,}11$ V.[25] O 2-metilimidazol pode se ligar a um ou a ambos os sítios axiais do complexo.



Com base nesses deslocamentos, decida qual estado de oxidação (Fe^{3+}, Fe^{2+}, ou Fe^+) é mais estabilizado pelo ligante, ou seja, qual estado de oxidação tem a maior constante de ligação para o 2-metilimidazol?

18-20. A corrente de pico (I_p) e a velocidade de varredura (v) estão listadas para a voltametria cíclica (oxidação unieletrônica de

Fe^{2+} para Fe^{3+}) de um derivado de ferroceno solúvel em água em NaCl 0,1 M.[26]



Velocidade de varredura (V/s)	Pico da corrente anódica (μA)
0,0192	2,18
0,0489	3,46
0,0751	4,17
0,125	5,66
0,175	6,54
0,251	7,55

Se um gráfico de I_p *versus* $\sqrt{v}$ dá uma reta, então a reação é de difusão controlada. Prepare um gráfico e utilize-o para encontrar o coeficiente de difusão do reagente para essa oxidação unieletrônica. A área do eletrodo de trabalho é de 0,0201 cm^2, e a concentração do reagente é de 1,00 mM.

18-21. Quais são as vantagens da utilização de um microeletrodo para as mensurações voltamétricas?

18-22. Qual é o objetivo da membrana de Nafion na Fig. 18-23?

Titulações Amperométrica e Karl Fischer

18-23. Explique como funciona a detecção do ponto final amperométrico no experimento da Fig. 17-13.

18-24. Por que é preferível um eletrodo de gotas de mercúrio para reações catódicas em amperometria, enquanto um eletrodo de disco rotatório de platina é preferível para as reações anódicas?

18-25. O que é um eletrodo de Clark e como ele funciona?

18-26. Escreva as reações químicas que mostram que 1 mol de I_2 é necessário para 1 mol de H_2O numa titulação Karl Fischer.

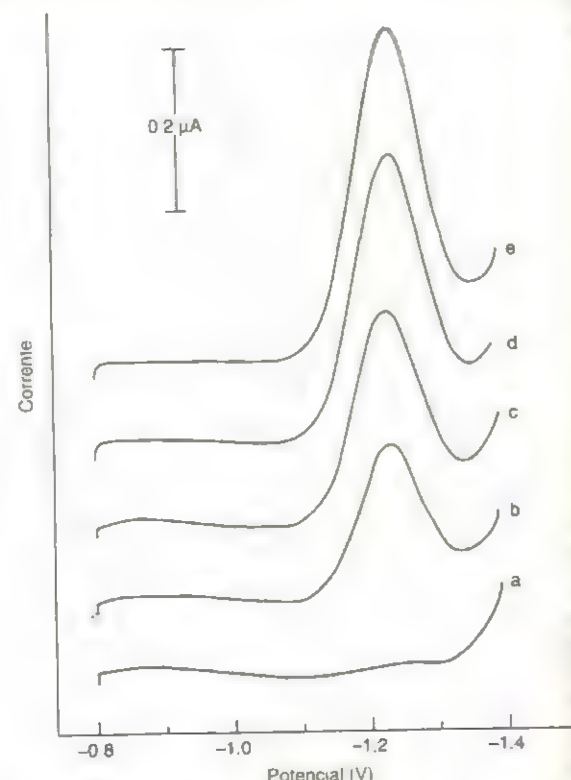
18-27. O peróxido de hidrogênio é encontrado em concentrações de 10^{-8} a 10^{-4} M nas gotas de água da troposfera — camada atmosférica que vai da superfície até uns 10 a 17 km da atmosfera, onde há uma mistura vertical substancial (abaixo da estratosfera, que são os próximos 30 a 40 km de atmosfera). A oxidação do H_2O_2 com um eletrodo de Pt rotatório a +0,4 V (contra o E.C.S.) resultou nos seguintes dados de calibração.[19]

$[H_2O_2]$, M	Corrente de difusão (nA) (± desvio padrão)
$1{,}00 \times 10^{-4}$	6 995 ±112
$5{,}00 \times 10^{-5}$	3 510 ±74
$1{,}00 \times 10^{-5}$	698 ±11
$5{,}00 \times 10^{-6}$	345 ±18
$1{,}00 \times 10^{-6}$	64,4 ±3,9
$5{,}00 \times 10^{-7}$	32,4 ±1,8
$1{,}00 \times 10^{-7}$	6,88 ±0,64
$5{,}00 \times 10^{-8}$	3,17 ±0,32
$2{,}00 \times 10^{-8}$	1,03 ±0,20

(a) Prepare um gráfico de log(corrente) *versus* $\log[H_2O_2]$ para mostrar que a resposta é linear em quatro ordens de magnitude.
(b) A partir do gráfico de corrente *versus* $[H_2O_2]$ (não log(corrente) *versus* $\log[H_2O_2]$), encontre a inclinação e a interseção e suas incertezas pelo método dos mínimos quadrados.
(c) Encontre $[H_2O_2]$ (e sua incerteza) para uma amostra desconhecida cujo coeficiente de difusão é 300 ± 15 nA.

Juntando as Peças

18-28. Cr(IV) no solo em um sítio de despejos perigosos foi analisado no campo primeiramente dissolvendo-se o solo por digestão em microondas em HNO_3 ultrapuro. Para uma voltametria de remoção anódica, 10-100 μL de amostra ou padrão fo-



Para o Problema 18-28: Voltamogramas de retirada anódica (a-e) do Cr(VI) do solo contaminado de K. B. Olsen, J. Wang, R. Setladji, and J. Lu, *Environ. Sci. Tech.* **1994**, *28*, 2074.

ram injetados em 10 mL de eletrólito de suporte mais o agente quelante ácido dietilenotriaminopentacético a 50 mM. Nos resultados a seguir, a curva a é um reagente em branco. A curva b é a amostra desconhecida. As curvas c-e mostram sucessivas adições de 0,25 ppb de Cr(VI).
(a) Encontre a concentração de Cr(VI) na solução desconhecida. Então multiplique seu resultado por $2{,}00 \times 10^5$ (baseado nas diluições durante o preparo da amostra) para encontrar a concentração de Cr(VI) no solo original.
(b) Use a Eq. 5-17 para encontrar a incerteza no Cr(VI) no solo original.

18-29. Uma série de espectros para a redução da *o*-tolidina em um eletrodo opticamente transparente foi mostrada no Boxe 18-2.



$$o\text{-tolidina(oxidada)} + ne^2 \rightleftharpoons o\text{-tolidina(reduzida)}$$

$$E_{\text{aplicado}} = E' - \frac{0{,}05916}{n} \log\left(\frac{[\text{tolidina (reduzida)}]}{[\text{tolidina (oxidada)}]}\right)$$

E' é o potencial formal de redução no meio usado para o experimento. O espectro marcado com 1 é o da forma oxidada da *o*-tolidina. O espectro marcado com 7 é o da forma reduzida. Os espectros de 2 a 6 representam a mistura de ambas as formas. A

razão das espécies pode ser calculada com a lei de Beer (Seção 19-2, Capítulo 19). Por exemplo, para o espectro 4,

$$\frac{[\text{tolidina (reduzida)}]}{[\text{tolidina (oxidada)}]} = \frac{A_1 - A_4}{A_4 - A_7}$$

(a) Meça o quociente [tolidina (reduzida)]/[tolidina (oxidada)] usando a absorção máxima para as curvas de 2 até 6.
(b) Prepare um gráfico de E_{aplicado} *versus* log([tolidina(reduzida)]/[tolidina(oxidada)]).
(c) Use esse gráfico para encontrar E' (contra E.C.S.) e E' (contra E.P.H.).
(d) Use a inclinação do gráfico para calcular o número de elétrons na semi-reação.
(e) Proponha uma estrutura para a forma oxidada da *o*-tolidina.

Notas e Referências

1. Um capilar funcionará anos se não entupir. O fluxo de mercúrio deverá sempre iniciar antes da imersão do capilar em qualquer solução. Na conclusão de um experimento, o eletrodo deverá ser enxaguado com água destilada enquanto o mercúrio continua fluindo. O eletrodo limpo pode ser guardado seco ou imerso em um pouco de mercúrio.
Para limpar o mercúrio usado, junte o máximo de gotas possíveis com um pedaço de papelão. Então sugue o mercúrio para dentro de um frasco de filtração por aspiração. Uma pipeta Pasteur descartável presa a uma mangueira produz uma boa aspiração. Para eliminar o mercúrio residual, asperje zinco em pó na superfície e umedeça o pó com solução aquosa de H_2SO_4 a 5% para fazer uma pasta. O mercúrio se dissolve no zinco. Após espalhar a pasta nas áreas contaminadas com uma esponja ou escova, deixe-a secar e varra. Descarte o pó contaminado por resíduo de mercúrio. Esse procedimento é melhor do que borrifar enxofre sobre o resíduo. O enxofre recobre o mercúrio, mas não reage com o corpo da gota de mercúrio [D. N. Easton, *Am. Lab.*, July 1988, p. 66].

2. Para informação biográfica sobre Heyrovský ver L. R. Sherman, *Chem. Br.* **1990**, *26*, 1165; e J. Koryta, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 221.

3. O coeficiente de difusão é definido pela primeira lei de difusão de Fick: a razão (J) na qual as moléculas se difundem através de um plano de área unitária é dada por $J = -D(dc/dx)$, em que D é o coeficiente de difusão e dc/dx é o gradiente de concentração na direção da difusão. Quanto maior o coeficiente de difusão, mais rapidamente as moléculas se difundem.

4. J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook* (New York: McGraw-Hill, 1995), Cap. 14.

5. N. L. Weinberg, ed., *Technique of Electroorganic Synthesis* (New York: Wiley, 1974); J. Chang, R. F. Large, and G. Popp in A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds., *Physical Methods of Chemistry*, Vol. I, Parte IIB (New York: Wiley, 1971); Z. Nagy, *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds: A Bibliography* (New York: Plenum Press, 1985); e J. H. Wagenknecht, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 271.

6. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* (Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1984). A análise por remoção é normalmente conduzida com constituintes em análise cujos produtos de redução se dissolvem em eletrodo de trabalho ou são adsorvidos por ele. Uma modificação inteligente permite que um constituinte como o $Ru(NH_3)_6^{3+}$, que não pode ser depositado no eletrodo, reduza e deposite um constituinte como Ag^+, que é medido então por remoção anódica [T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita, and H. Tabei, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 3206].

7. K. B. Olsen, J. Wang, R. Setladji, and J. Lu, *Environ. Sci. Tech.* **1994**, *28*, 2074; D. F. Faust and J. Y. Gui, *Am. Environ. Lab.*, April 1997, p. 7; K. White and A. Clapp, *Am. Environ. Lab.*, October 1996, p. 19.

8. G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 697; P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 702; D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 290; H. H. Thorp, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 251; M. E. Gomez and A. E. Kaifer, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 502; M. D. Koppang and T. A. Holme, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 770.

9. T. P. DeAngelis and W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 594. Uma pilha que utiliza uma fibra óptica e elimina a tela de ouro é descrita por C. Zhang and S.-M. Park, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1639.

10. M. Kummer and J. R. Kirchoff, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3720.

11. R. M. Wightman, *Science* **1988**, *240*, 415. Para experimentos com microeletrodos, ver S. Ching, R. dudek, and E. Tabet, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 602. Para uma revisão geral de microeletrodos, ver R. J. Forster, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 289.

12. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1928.

13. T. G. Strein and A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1368; T. G. Strein and A. G. Ewing, Anal. Chem. **1993**, *65*, 1203; T. K. Chen, Y. Y. Lau, D. K. Y. Wong, and A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1264; B. D. Pendley and H. D. Abruña, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 782.

14. R. M. Wightman, L. J. May, and A. C. Michael, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 769A; A. J. Cunningham and J. B. Justice, Jr., *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, A34. Outro tipo de eletrodo recoberto com Nafion pode detectar menos que 10^{-20} mol do neurotransmissor, óxido nítrico, dentro de uma simples célula [T. Malinski and Z. Taha, *Nature* **1992**, *358*, 676].

15. Y. Y. Lau, T. Abe, and A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1702.

16. A construção de um eletrodo de oxigênio barato é descrita por J. E. Brunet, J. I. Gardiazabal and R. Schrebler, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 677.

17. D. Parker, *J. Phys. E Sci. Instrum.* **1987**, *20*, 1103.

18. Quando uma corrente é aplicada a um eletrodo de oxigênio de Y_2O_3-dopado com ZrO_2, o eletrodo gera oxigênio de um lado. Esse eletrodo é uma fonte coulométrica de O_2 na titulação oxidativa de microgramas de carbono residual a 600°C em amostras de 15 mg de material cerâmico. [K. Hirakata, W. E. Rhine, and M. J. Cima, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2834.]

19. J. Lagrange and P. Lagrange, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *339*, 452. Para uma revisão da função do H_2O_2 em águas naturais, veja E. V. Shtamm, A. P. Purmal', and Y. I. Skurlatov, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 1228.

20. S. K. MacLeod, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 557A; *Hydranal® Manual*, Hoechst-Celanese Corp. (Charlotte, NC; fone: 704-588-5310). O *Hydranal Manual* contém instruções detalhadas para diversas variações do procedimento de Karl Fischer. Para estudos mecanísticos da reação de Karl Fischer e melhora da detecção do ponto final, veja A. Cedergren, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 784, 3679.

21. S. A. Margolis, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4239.

22. C. J. Flora and E. Neiboer, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1013.

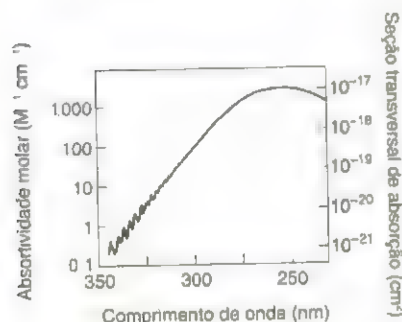
23. J. J. Lingane, *Chem. Rev.* **1941**, *29*, 1.

24. W. Holak and J. J. Specchio, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1313.

25. D. K. Geiger, E. J. Pavlak, and L. T. Kass, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 337.

26. M. E. Gomez and A. E. Kaifer, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 502.

O Buraco de Ozônio[1]



Espectro do ozônio, mostrando um máximo de absorção da radiação ultravioleta num comprimento de onda próximo a 260 nm. [Adaptado de R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).]

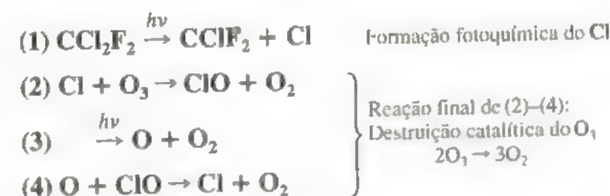
O ozônio, formado em altitudes de 20 a 40 km pela ação da radiação solar ultravioleta ($h\nu$) no O_2, absorve radiação ultravioleta, que causa queimaduras solares e câncer de pele.



$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O \qquad O + O_2 \rightarrow \underset{\text{ozônio}}{O_3}$$

Em 1985, um levantamento realizado na Antártica pelos britânicos relatou que o total de ozônio na estratosfera da Antártica diminuiu 50% no início da primavera em relação aos níveis observados nos últimos 20 anos. Observações feitas na superfície por aviões e satélites mostraram que o "buraco de ozônio" ocorre somente no começo da primavera (veja a Figura 1-1) e torna-se gradualmente pior.

Atualmente, a melhor explicação para esse fenômeno começa com os clorofluorcarbonos como o Freon-12 (CCl_2F_2) dos refrigeradores e aparelhos de ar condicionado. Esses compostos de vida longa se difundem na estratosfera, onde catalisam a decomposição do ozônio.



$$(1)\ CCl_2F_2 \xrightarrow{h\nu} CClF_2 + Cl \qquad \text{Formação fotoquímica do Cl}$$

$$(2)\ Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

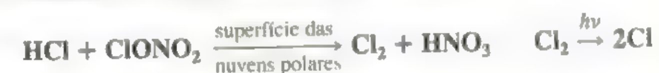
$$(3)\ \xrightarrow{h\nu} O + O_2$$

$$(4)\ O + ClO \rightarrow Cl + O_2$$

Reação final de (2)–(4): Destruição catalítica do O_3
$2O_3 \rightarrow 3O_2$

O Cl produzido na Etapa 4 volta a reagir novamente na Etapa 2, de forma que um único átomo de cloro pode destruir > 10^5 moléculas de O_3. A cadeia termina quando o Cl ou o ClO reagem com os hidrocarbonetos ou o NO_2 para formar HCl ou $ClONO_2$.

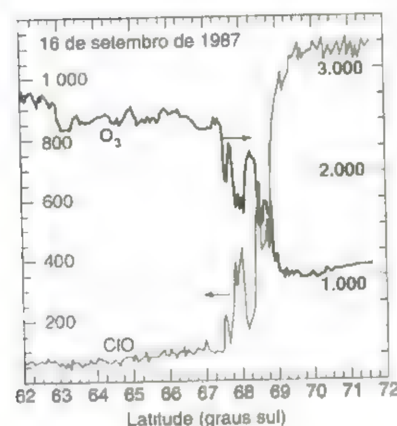
As nuvens estratosféricas formadas durante o inverno antártico catalisam a reação do HCl com o $ClONO_2$ para formar Cl_2, que é dividido subseqüentemente pela luz solar em átomos de Cl para começar a destruição do O_3.



$$HCl + ClONO_2 \xrightarrow[\text{nuvens polares}]{\text{superfície das}} Cl_2 + HNO_3 \qquad Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

As nuvens polares estratosféricas precisam do frio do inverno para se formarem. Somente quando o sol surge, em setembro e outubro, e as nuvens ainda estão presentes, é que as condições são boas para a destruição do ozônio.

A fim de proteger a vida contra a radiação ultravioleta, tratados internacionais agora proíbem os clorofluorcarbonos, e há um esforço para se encontrarem substitutos seguros. Todavia, muitos desses compostos ainda estão sendo lançados no mercado, e muitos outros ainda estão em uso na sua casa e na minha, de forma que se espera que a diminuição do ozônio se torne ainda maior. Os níveis de ozônio podem não retornar aos valores históricos até final do século vinte e um.



Concentrações de O_3 e ClO medidas espectroscopicamente (medidas em ppb = nL/L) na estratosfera próxima ao Pólo Sul em 1987. A perda de O_3 em latitudes onde o ClO tem alta concentração é coerente com o conhecimento químico da destruição catalítica do O_3 pelos radicais de halogenetos. [De J. G. Anderson, W. H. Brune, and M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* 1989, *94D*, 11465.]

CAPÍTULO 19

Fundamentos da Espectrofotometria

A **espectrofotometria** é qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. Este capítulo apresenta um conhecimento básico, e os dois seguintes discutem uma variedade de métodos espectroscópicos e de instrumentação.



Após a descoberta do "buraco de ozônio" na Antártica em 1985, a química atmosférica Susan Solomon comandou a primeira expedição em 1986 especificamente para efetuar medidas químicas da atmosfera da Antártica usando balões e espectroscopia terrestre. A expedição descobriu que a diminuição do ozônio ocorria após o nascer do sol polar e que a concentração do cloro quimicamente ativo na estratosfera era ~100 vezes maior do que tinha sido previsto a partir da química em fase gasosa. O grupo de Solomon identificou o cloro como o culpado pela destruição do ozônio e as nuvens polares estratosféricas como a superfície catalítica para a liberação de tanto cloro.

19-1 Propriedades da Luz

É conveniente descrever a luz em termos de partículas e de ondas. As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendiculares. Para simplificar, a Fig. 19-1 mostra uma onda *plano-polarizada*. Nesta figura, o campo elétrico está no plano xy, e o campo magnético está no plano xz. O **comprimento de onda**, λ, é a distância entre as cristas das ondas. A **freqüência**, ν, é o número de oscilações completas que a onda faz a cada segundo. A unidade de freqüência é o segundo recíproco, s^{-1}. Uma oscilação por segundo também é chamada de um **hertz** (Hz). Uma freqüência de 10^6 s^{-1} é, portanto, dita como sendo de 10^6 Hz, ou um *megahertz* (MHz).

A relação entre a freqüência e o comprimento de onda é

$$\textit{Relação entre freqüência e comprimento de onda:} \qquad \nu\lambda = c \qquad (19\text{-}1)$$

onde c é a velocidade da luz ($2{,}998 \times 10^8$ m/s no vácuo). Em um outro meio que não o vácuo, a velocidade da luz é c/n, onde n é o **índice de refração** do meio.

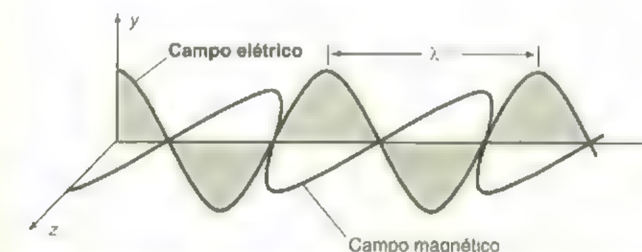


Fig. 19-1 Radiação eletromagnética plano-polarizada de comprimento de onda λ, propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico da luz plano-polarizada está confinado a um único plano. Normalmente, a luz não-polarizada tem os componentes do campo elétrico em todos os planos.

Para comprimentos de onda visíveis na maioria das substâncias, $n > 1$, de forma que a luz visível se propaga mais lentamente pela matéria do que no vácuo. Quando a luz se move entre dois meios com diferentes índices de refração, a freqüência permanece constante, mas o comprimento de onda muda.

Com relação à energia, é mais conveniente pensar na luz como partículas chamadas **fótons**. Cada fóton transporta a energia, E, que é dada por

Relação entre energia e freqüência:

$$E = h\nu \qquad (19\text{-}2)$$

h é a *constante de Planck* ($= 6{,}626 \times 10^{-34}$ J · s).

A Eq. 19-2 estabelece que a energia é proporcional à freqüência. Combinando as Eqs. 19-1 e 19-2, podemos escrever

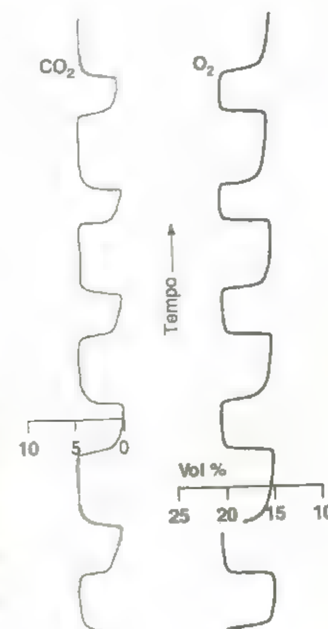
$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad (19\text{-}3)$$

onde $\tilde{\nu}$ ($= 1/\lambda$) é chamado de **número de onda**. A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao número de onda. A luz vermelha, com um comprimento de onda maior do que a luz azul, é menos energética do que a luz azul. A unidade SI para o número de onda é o metro recíproco, m^{-1}. Contudo, a unidade mais comum para o número de onda presente na literatura é o cm^{-1}, lido como "centímetro recíproco" ou "número de onda".

As regiões do **espectro eletromagnético** estão marcadas na Fig. 19-2. Os nomes das regiões possuem natureza histórica. Não existem mudanças radicais, fundamentais, nas características da radiação eletromagnética assim que passamos de uma região para outra, como do visível para o infravermelho. A luz visível — o tipo de radiação eletromagnética que enxergamos — representa apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético.

19-2 Absorção de Luz

Quando uma molécula absorve um fóton, a energia da molécula aumenta. Dizemos que a molécula é promovida para um **estado excitado** (Fig. 19-3). Se uma molécula emite um fóton, a energia da molécula diminui. O estado de menor energia de uma molécula é chamado de **estado fundamental**. A Fig. 19-2 indica que a radiação de microondas estimula o movimento rotacional das moléculas quando ela é absorvida. A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas, e a luz visível e a radiação ultravioleta provocam a promoção dos elétrons para orbitais de maior energia. Os raios X e a radiação de comprimentos de onda curtos quebram as ligações químicas e ionizam as moléculas. Os raios X medicinais prejudicam o corpo humano e devem ser evitados.



Aqui está um exemplo do que a espectrofotometria pode fazer. Esses traços mostram as medições contínuas de O_2 e de CO_2 nas vias aéreas de uma pessoa saudável. O oxigênio é detectado por sua absorção ultravioleta em um comprimento de onda de 147 nm. O dióxido de carbono é detectado por sua absorção infravermelha no comprimento de onda de 4,3 µm, que é um número de onda de $2{,}3 \times 10^3$ cm^{-1}. [P. B. Arnoudse, H. L. Pardue, J. D. Bourland, R. Miller, and L. A. Geddes, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 200.]

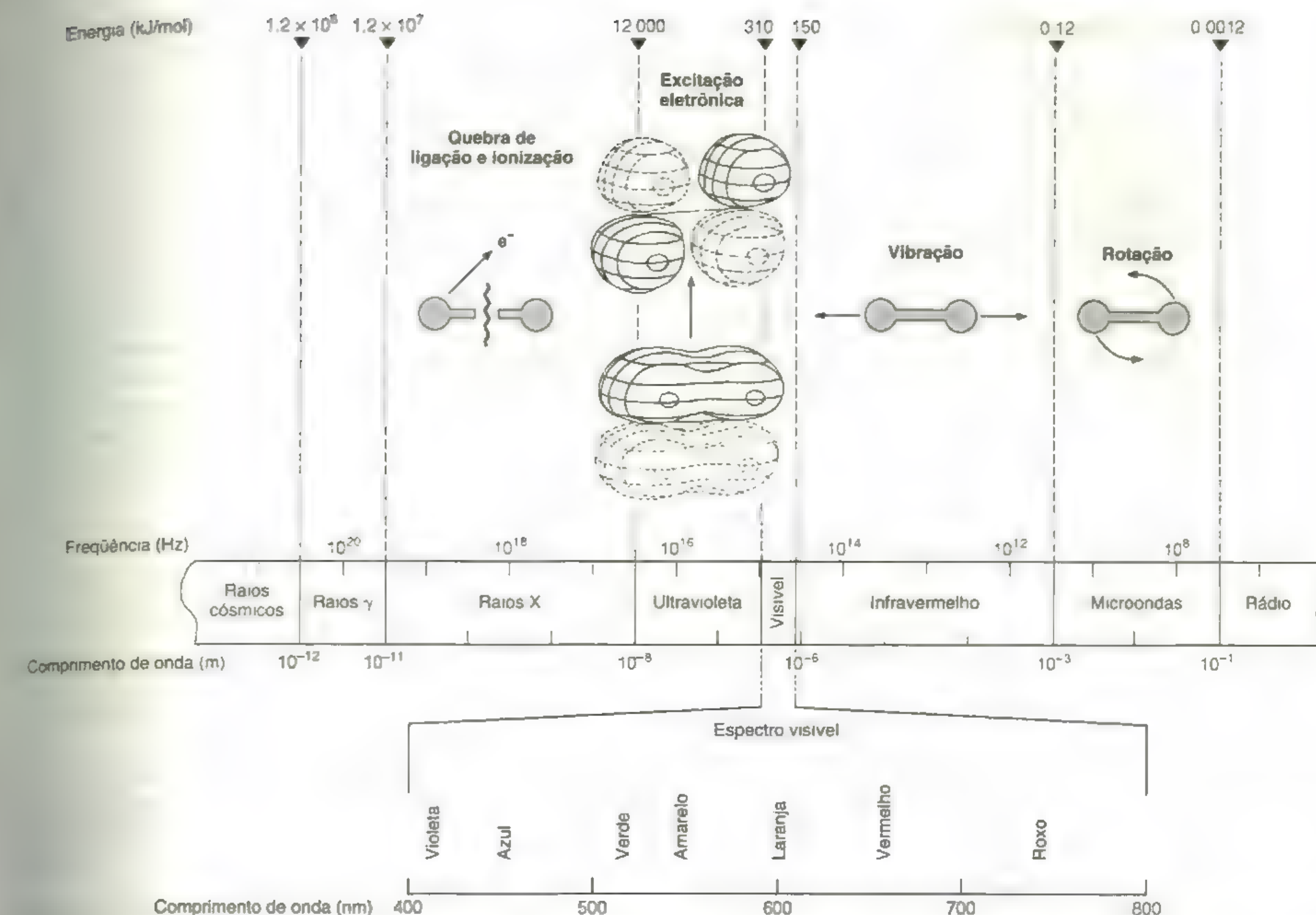


Fig. 19-2 Espectro eletromagnético, mostrando os processos moleculares representativos que ocorrem quando a luz é absorvida em cada região. O espectro visível compreende a faixa de comprimentos de onda de 380–780 nanômetros (1 nm = 10^{-9} m).

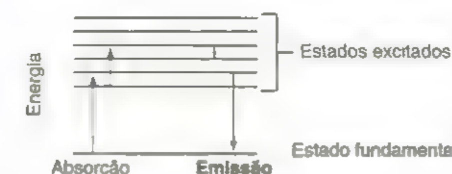


Fig. 19-3 A absorção de luz aumenta a energia da molécula. A emissão de luz diminui sua energia.

EXEMPLO Energias de Fótons

Em quantos quilojoules por mol a energia do O_2 aumenta quando ela absorve a radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 147 nm? Em quanto aumenta a energia do CO_2 quando ele absorve radiação infravermelha com um número de onda de 2.300 cm^{-1}?

SOLUÇÃO Para a radiação ultravioleta, o aumento de energia é

$$\Delta E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right)$$

$$= (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s})\left[\frac{(2{,}998 \times 10^8\ \text{m/s})}{(147\ \text{nm})(10^{-9}\ \text{m/nm})}\right] = 1{,}35 \times 10^{-18}\ \text{J/molécula}$$

$$(1{,}35 \times 10^{-18}\ \text{J/molécula})(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{moléculas/mol}) = 814\ \text{kJ/mol}$$

Isto é energia suficiente para quebrar a ligação O=O no oxigênio. Para o CO_2, o aumento de energia é

$$\Delta E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = hc\tilde{\nu} \qquad \left(\text{lembre-se de que } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right)$$

$$= (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s})(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})(2.300\ \text{cm}^{-1})(100\ \text{cm/m})$$

$$= 4{,}6 \times 10^{-20}\ \text{J/molécula} = 28\ \text{kJ/mol}$$

A absorção infravermelha aumenta a amplitude das vibrações das ligações do CO_2.

Quando a luz é absorvida por uma amostra, a **energia radiante** do feixe de luz diminui. A energia radiante, P, é a energia por segundo por unidade de área do feixe de luz. Uma experiência rudimentar espectrofotométrica está ilustrada na Fig. 19-4. A luz passa por um **monocromador** (um prisma, uma rede de dispersão, ou mesmo um filtro) para selecionar um comprimento de onda. (A luz de um único comprimento de onda é denominada **monocromática**, que significa "de uma cor".) A luz monocromática,* com energia radiante P_0, atinge uma amostra de comprimento b. A energia radiante** do feixe que sai do outro lado da amostra é P. Alguma quantidade de luz pode ser absorvida pela amostra, de forma que $P \leq P_0$.

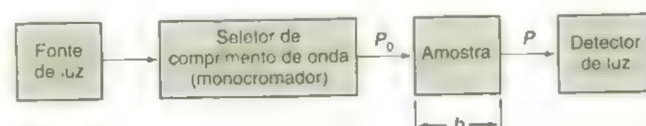


Fig. 19-4 Diagrama esquemático de um experimento espectrofotométrico de feixe simples.

Transmitância, T, é definida como a fração da luz original que passa pela amostra.

Transmitância:

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{19-4}$$

Portanto, T está entre 0 e 1. A *transmitância percentual* é simplesmente $100T$ e fica entre 0 e 100%. **Absorvância** é definida como

Absorvância:

$$A = \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \tag{19-5}$$

Quando não é absorvida nenhuma luz, $P = P_0$ e $A = 0$. Se 90% da luz são absorvidos, 10% são transmitidos e $P = P_0/10$. Esta razão dá $A = 1$. Se apenas 1% da luz é transmitido, $A = 2$. A absorvância é chamada algumas vezes de *densidade óptica*.

Relação entre transmitância e absorvância:

P/P_0	%T	A
1	100	0
0,1	10	1
0,01	1	2

A absorvância é muito importante porque ela é diretamente proporcional à concentração, c, de espécies absorventes de luz na amostra (ver Prancha 13, encarte em cores).

Lei de Beer:

$$A = \epsilon bc \tag{19-6}$$

A Eq. 19-6, que é o coração da espectrofotometria aplicada à química analítica, é chamada de lei de Beer-Lambert ou simplesmente **lei de Beer**. A absorvância é adimensional, mas algumas pessoas escrevem "unidades de absorvância" após a absorvância (veja o Boxe 1-1). A concentração da amostra, c, geralmente é dada em unidades de mol por litro (M). O caminho óptico, b, geralmente é expresso em centímetros. A grandeza ϵ (épsilon) é chamada de **absortividade molar** (ou *coeficiente de extinção* na literatura mais antiga) e possui as unidades $M^{-1}\,cm^{-1}$ para tornar o produto ϵbc adimensional. A absortividade molar é a característica de uma substância que nos indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda.

**Luz monocromática* consiste em "uma cor" (um comprimento de onda). Embora seja impossível produzir verdadeiramente a luz monocromática, quanto melhor o monocromador, mais estreita a faixa de comprimentos de onda do feixe emergente.

***Energia radiante* é a energia por unidade de tempo por unidade de área no feixe de luz (watts por metro quadrado, W/m²).

EXEMPLO Absorvância, Transmitância e a Lei de Beer

Encontre a absorvância e a transmitância de uma solução 0,00240 M de uma substância com coeficiente de absortividade molar de 313 $M^{-1}\,cm^{-1}$ numa célula com 2,00 cm de caminho óptico.

SOLUÇÃO A Eq. 19-6 nos dá a absorvância.

$$A = \epsilon bc = (313\ M^{-1}\,cm^{-1})(2{,}00\ cm)(0{,}00240\ M) = 1{,}50$$

A transmitância é obtida pela Eq. 19-5 elevando-se 10 à potência de cada lado da equação.

$$\log T = -A$$

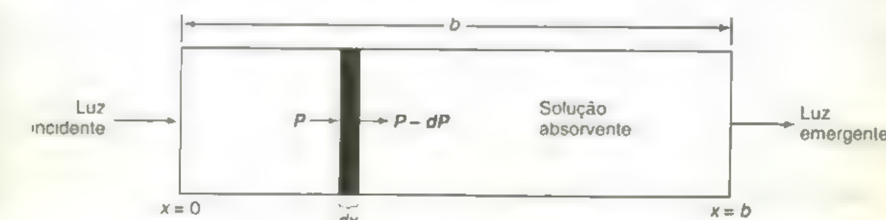
$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1{,}50} = 0{,}0316$$

Apenas 3,16% da luz incidente emerge dessa solução.

Se $x = y$, $10^x = 10^y$.

Boxe 19-1 Por que Existe uma Relação Logarítmica entre a Transmitância e a Concentração?[2]

A lei de Beer, Eq. 19-6, estabelece que a *absorvância* é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. A fração de luz que passa por uma amostra (a *transmitância*) está relacionada logaritmicamente, e não linearmente, com a concentração da amostra. Por que deve ser assim?



Imagine a luz de energia radiante P passando por uma camada de espessura infinitesimal de uma solução cuja espessura é dx. A diminuição na energia (dP) é proporcional à energia incidente (P), à concentração das espécies absorventes (c) e à espessura da seção (dx):

$$dP = -\beta Pc\,dx \tag{A}$$

onde β é uma constante de proporcionalidade e o sinal de menos indica uma diminuição em P assim que x aumenta. A razão para dizermos que a diminuição na energia é proporcional à energia incidente pode ser compreendida a partir de um exemplo numérico. Se 1 fóton de 1.000 fótons incidentes for absorvido numa pequena camada da solução, devemos esperar que 2 de 2.000 fótons incidentes sejam absorvidos. A diminuição em fótons (energia) é proporcional ao fluxo incidente de fótons (energia).

A Eq. A pode ser rearranjada e integrada para se encontrar uma expressão para P.

$$-\frac{dP}{P} = \beta c\,dx \quad \Rightarrow \quad -\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

Os limites de integração são $P = P_0$ em $x = 0$ e $P = P$ em $x = b$.

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta cb \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta cb$$

Finalmente, convertendo ln em log, e usando a relação $\ln z = (\ln 10)(\log z)$, tem-se a lei de Beer:

$$\underbrace{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)}_{\text{Absorvância}} = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10}\right)}_{\text{Constante} = \epsilon} cb \quad \Rightarrow \quad A = \epsilon cb$$

A relação logarítmica de P_0/P com a concentração aparece porque, em cada porção infinitesimal do volume total, *a diminuição na energia é proporcional à energia incidente naquela seção*. Assim que a luz passa pela amostra, a perda de energia em cada camada sucessiva diminui, porque a magnitude da energia incidente que alcança cada camada está diminuindo. A faixa da absortividade molar fica entre 0 (se a probabilidade para a absorção do fóton for 0) a aproximadamente $10^5\ M^{-1}\,cm^{-1}$ (quando a probabilidade para a absorção do fóton se aproxima da unidade).

A Eq. 19-6 pode ser escrita como

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda bc$$

porque A e ϵ dependem do comprimento de onda da luz. A grandeza ϵ é simplesmente um coeficiente de proporcionalidade entre a absorvância e o produto bc. Quanto maior a absortividade molar, maior a absorvância. Um **espectro de absorção** é um gráfico mostrando como A (ou ϵ) varia com o comprimento de onda. A Demonstração 19-1 ilustra o significado de um espectro de absorção.

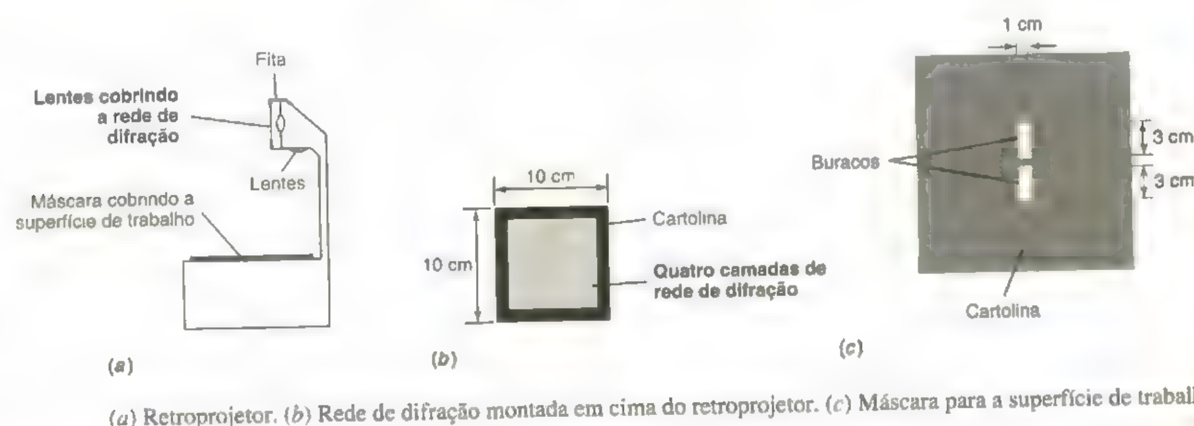
A parte de uma molécula responsável pela absorção de luz é chamada de **cromóforo.** Qualquer substância que absorve a luz visível aparece colorida quando a luz branca é transmitida por ela ou refletida a partir dela. (A luz branca contém todas as cores do espectro visível.) A substância absorve certos comprimentos da onda de luz branca, e nossos olhos detectam os comprimentos de onda que não são absorvidos. A Tabela 19-1 fornece um guia rudimentar para as cores. A cor observada é chamada de *complementar* da cor absorvida.* Por exemplo, o azul de bromofenol possui absorvância máxima em 591 nm e sua cor observada é azul.

Quando a Lei de Beer Falha

A lei de Beer estabelece que a absorvância é proporcional à concentração da espécie absorvente. Ela aplica a radiação *monocromática*[4] e funciona muito bem para soluções diluídas ($\leq$ 0,01 M) da maioria das substâncias.**

Demonstração 19-1 Espectros de Absorção

O espectro de luz visível pode ser projetado numa tela em um quarto escuro da seguinte maneira:[3] monte quatro camadas de uma rede de difração de plástico† numa cartolina com um buraco quadrado largo o suficiente para cobrir as lentes de um retroprojetor. Cole com fita adesiva a montagem sobre a tela do projetor. Coloque a superfície opaca da cartolina com duas fendas de 1 × 3 cm na tela de projeção do retroprojetor.



(*a*) Retroprojetor. (*b*) Rede de difração montada em cima do retroprojetor. (*c*) Máscara para a superfície de trabalho.

Quando a lâmpada é acesa, a imagem branca de cada fenda é projetada no centro da tela. Aparece um espectro visível no lado de cada imagem. Colocando um bécher de uma solução colorida sobre a fenda, você pode ver sua cor projetada na tela no lugar onde a imagem branca aparecia anteriormente. O espectro ao lado da imagem colorida perde sua intensidade nos comprimentos de onda absorvidos pelas espécies coloridas.

A Prancha 14a no encarte em cores mostra o espectro da luz branca e o espectro de três soluções coloridas diferentes. Você pode ver que o dicromato de potássio, que parece ser laranja ou amarelo, absorve comprimentos de onda azuis. O azul de bromofenol absorve comprimentos de onda laranja e aparece azul aos nossos olhos. A fenolftaleína absorve a parte central do espectro visível. Para efeito de comparação, na Prancha 14b do encarte em cores estão mostrados os espectros dessas três soluções, registrados por um espectrofotômetro.

Esse mesmo recurso pode ser usado para se demonstrarem a fluorescência e as propriedades das cores.[3]

†Edmund Scientific Co., 5975 Edscorp Building, Barrington, NJ 08007, catalog no. 40,267.

*A cor de uma solução é o complemento da cor da luz que ela absorve.
**A lei de Beer funciona para a radiação monocromática que passa por uma solução diluída na qual a espécie absorvente não participa de um equilíbrio dependente da concentração.

Tabela 19-1 Cores da luz visível

Comprimento de onda de máxima absorção (nm)	Cor absorvida	Cor observada
380-420	Violeta	Verde-amarelo
420-440	Violeta-azul	Amarelo
440-470	Azul	Laranja
470-500	Azul-verde	Vermelho
500-520	Verde	Roxo
520-550	Amarelo-verde	Violeta
550-580	Amarelo	Violeta-azul
580-620	Laranja	Azul
620-680	Vermelho	Azul-verde
680-780	Roxo	Verde

Em soluções concentradas, as moléculas do soluto influenciam umas às outras como resultado de sua proximidade. Quando as moléculas do soluto ficam muito perto umas das outras, suas propriedades (incluindo a absortividade molar) mudam um pouco. Em concentrações muito altas, o soluto *torna-se* o solvente. As propriedades de uma molécula não são exatamente as mesmas em solventes diferentes. Solutos não-absorventes numa solução também podem interagir com as espécies absorventes e alterar a absortividade.

Se a molécula absorvente toma parte de um equilíbrio químico dependente da concentração, a absortividade muda com a concentração. Um ácido fraco, HA, é um exemplo. Numa solução concentrada, predomina o HA não-dissociado. Assim que a solução se torna diluída, a dissociação aumenta. Se a absortividade do A^- não for a mesma do ácido HA, a solução não obedecerá à lei de Beer da mesma forma que na solução diluída.

19-3 O Espectrofotômetro

Os requisitos básicos de um espectrofotômetro (um sistema para medir a absorvância da luz) estão apresentados na Fig. 19-4. A luz oriunda de uma fonte contínua passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda do feixe incidente. Essa luz "monocromática" passa pela amostra de comprimento b, e a energia radiante da luz emergente é medida.

Região aproximada de interrupção de baixa energia para as janelas de infravermelho comuns:	
safira (Al_2O_3)	1.500 cm^{-1}
NaCl	650 cm^{-1}
KBr	350 cm^{-1}
AgCl	350 cm^{-1}
CsBr	250 cm^{-1}
CsI	200 cm^{-1}

Para a espectroscopia ultravioleta e visível, uma amostra líquida é geralmente colocada numa célula chamada de **cubeta** que possui faces planas de sílica (SiO_2) fundida (Fig. 19-5). O vidro é apropriado para a espectroscopia visível, mas não para a espectroscopia ultravioleta. As cubetas mais comuns possuem largura de 1,000 cm e são vendidas em duplas para a amostra e a referência.

Para medidas na região do infravermelho, as células são normalmente constituídas de NaCl ou KBr. Para a região do infravermelho afastado de 400 a 50 cm^{-1}, o polietileno é uma janela transparente. As amostras sólidas geralmente são moídas em um pó fino, que pode ser adicionado ao óleo mineral (um hidrocarboneto viscoso também chamado de Nujol) para formar uma dispersão e que é prensada entre duas placas finas de KBr. O espectro do constituinte é obscuro em poucas regiões onde o óleo mineral absorve a radiação infravermelha. Alternativamente, uma mistura a 1% em peso da amostra sólida com KBr pode ser finamente moída e prensada numa esfera translúcida a uma pressão de ~60 MPa (600 atm). Os sólidos e pós podem ser também examinados pela *refletância difusa*, onde é observada a radiação infravermelha refletida, em vez da radiação infravermelha transmitida. Os comprimentos de onda absorvidos pela amostra não são refletidos tão bem como os outros comprimentos de onda. Essa técnica é sensível apenas para a superfície da amostra.

A Fig. 19-4 descreve um instrumento de feixe simples porque ele possui apenas um feixe de luz. Não medimos a energia radiante incidente, P_0, diretamente. Em vez disso, a energia radiante de luz que passa por uma cubeta de referência contendo o solvente puro é *definida* como P_0. Essa cubeta é retirada e substituída por uma outra idêntica

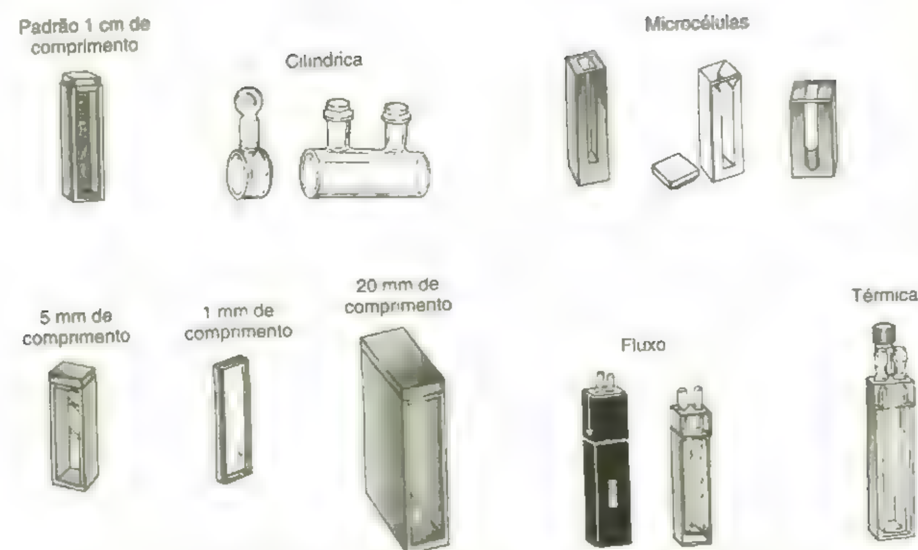


Fig. 19-5 Cubetas comuns para a espectroscopia visível e ultravioleta. As células de fluxo permitem um fluxo contínuo da solu- ção pela célula. Elas são úteis especialmente para a medição da absorvância de uma solução que está saindo de uma coluna cromatográfica. Na célula térmica, o líquido de um banho constante termicamente circula pela jaqueta da célula para manter a temperatura desejada. [Cortesia A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

contendo a amostra. A energia radiante de luz que atinge o detector após a passagem pela amostra é a grandeza P Sabe-se que tanto P quanto P_0 permitem que T ou A sejam determinados. A cubeta de referência, contendo o solven- te puro (ou um reagente branco), tem a reflexão, a dispersão e a absorção contrabalançadas pela cubeta e pelo sol- vente.

Um espectrofotômetro de feixe simples é inconveniente porque a amostra e a referência devem ser colocadas alternadamente no feixe. Para medidas em vários comprimentos de onda, a referência deve ser lida em cada compri- mento de onda. Um instrumento de feixe simples é mal ajustado para a medição da absorvância em função do tem- po, como nas experiências cinéticas, porque tanto a intensidade da fonte quanto a sensibilidade do detector sofrem variações.

Estratégia do Feixe Duplo

Em um *espectrofotômetro de feixe duplo* (Fig. 19-6), a luz passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de refe- rência, direcionada por um motor que gira um espelho para dentro e para fora do caminho da luz. Quando o *divisor rotatório* não está desviando o feixe, a luz passa pela amostra, e o detector mede a energia radiante que chamamos de P na Eq. 19-4. Quando o alternador desvia o feixe para a cubeta de referência, o detector mede P_0. O feixe é desviado várias vezes por segundo, e o conjunto de circuitos compara automaticamente P e P_0 para obter a transmitância e a absorvância. Esse processo proporciona uma correção automática para as mudanças da intensida- de da fonte e da sensibilidade do detector com o tempo e o comprimento de onda, porque a energia que sai das duas amostras é comparada freqüentemente. A maioria dos espectrofotômetros de pesquisa de qualidade também propor- ciona uma varredura automática do comprimento de onda e um registro contínuo da absorvância.

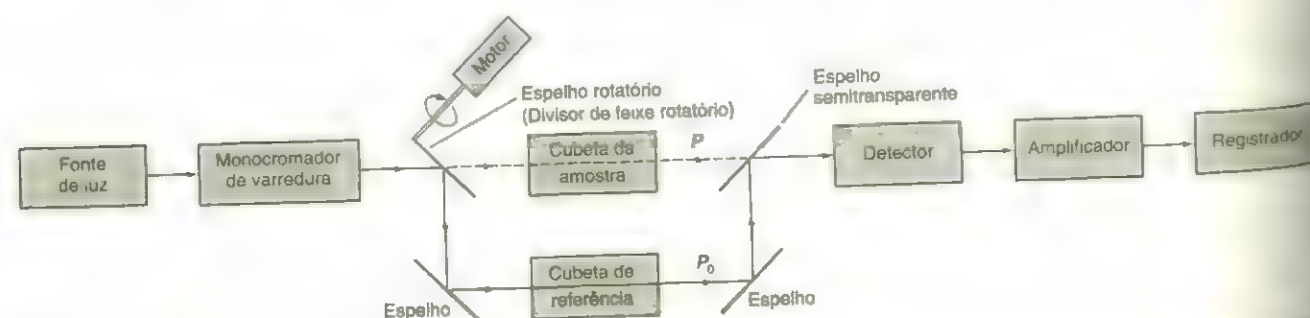
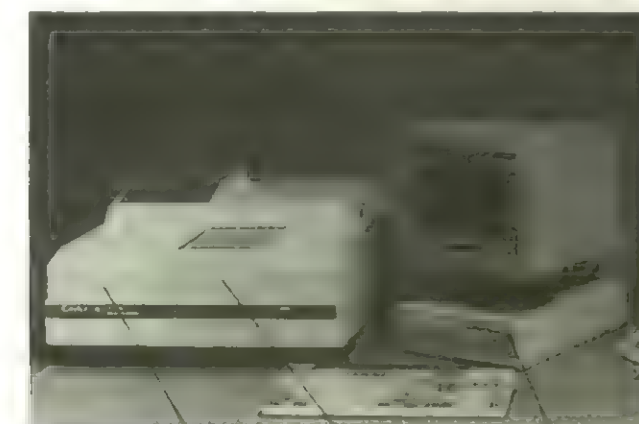


Fig. 19-6 Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de varredura de duplo feixe. O feixe incidente passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de referência através do divisor de feixe rotatório.

Na obtenção de um espectro de absorvância, é rotina registrar primeiro o espectro da linha base com soluções de referência (solvente puro ou um reagente em branco) em ambas as cubetas. A absorvância da linha base é subtraída da absorvância medida da amostra para se obter a absorvância verdadeira da amostra em cada comprimento de onda.

Um espectrofotômetro de feixe duplo ultravioleta-visível é apresentado na Fig. 19-7. A luz visível é proveniente de uma lâmpada halógena de quartzo (como as dos faróis de automóveis), e a fonte ultravioleta é uma lâmpada de



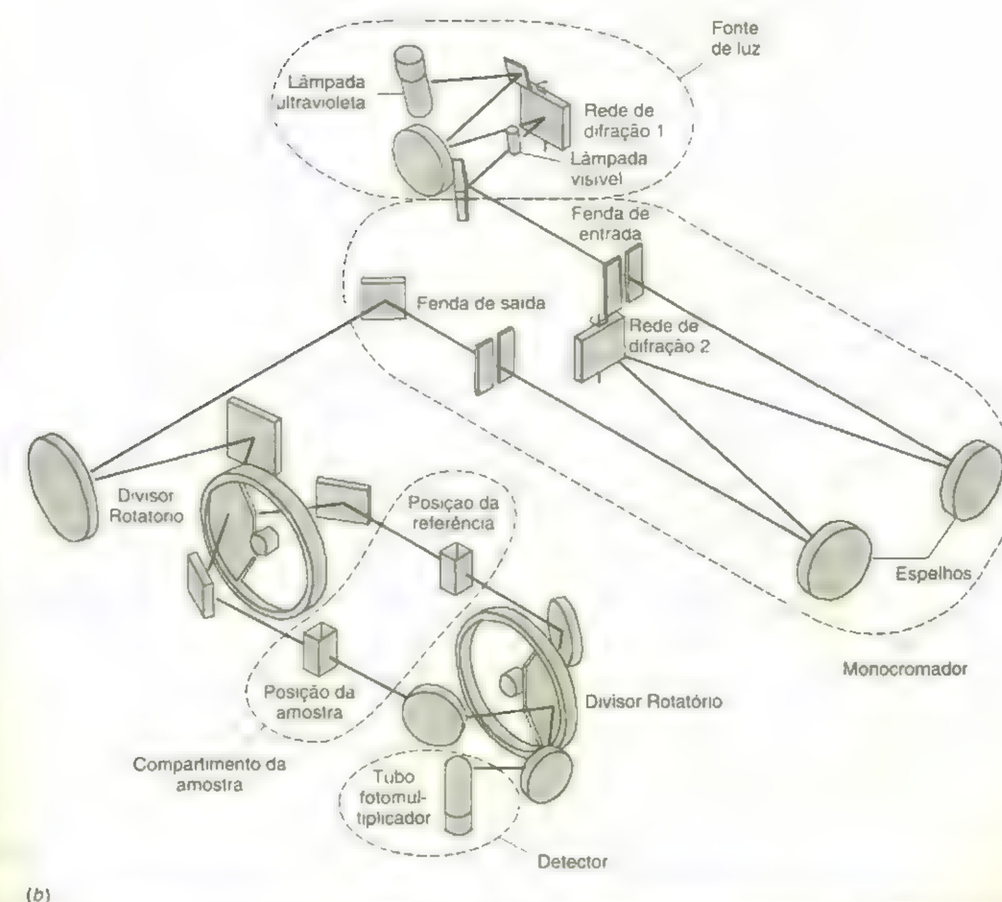


Fig. 19-7 (*a*) Espectrofotômetro Varian Cary 3E Ultravioleta-Visível. (*b*) Diagrama esquemático de sequência óptica. [Cortesia Varian Australia Pty. Ltd., Victoria, Austrália.]

arco deutério que emite na faixa entre 200 e 400 nm. Somente é usada uma lâmpada de cada vez. A rede de dispersão 1 seleciona uma banda estreita de comprimentos de onda para entrarem no monocromador, que seleciona a banda mais estreita para passar pela amostra. (A Prancha 15, encarte em cores, mostra a dispersão da luz visível pela rede de dispersão.) Após ter sido desviado e ter passado pela amostra e pela célula de referência, o sinal é detectado por um *tubo fotomultiplicador*, que cria uma corrente elétrica proporcional à energia radiante que chega no detector.



Precauções

Para a análise espectrofotométrica, normalmente escolhemos o comprimento de onda de máxima absorvância por duas razões: (1) a curva é relativamente achatada no máximo, de forma que há uma variação pequena na absorvância se o monocromador se deslocar um pouco ou se a largura da banda selecionada mudar ligeiramente. A lei de Beer é obedecida mais rigorosamente quando a absorvância está quase constante pela faixa de onda selecionada. (2) A sensibilidade da análise é maior na absorvância máxima (ou seja, conseguimos a sensibilidade máxima para uma dada concentração de constituinte em análise).

A maioria dos espectrofotômetros exibe o mínimo de sua incerteza relativa em níveis intermediários de absorvância ($A \approx 0{,}4$–$0{,}9$). Se uma quantidade muito pequena de luz atravessar a amostra (alta absorvância), a intensidade é difícil de ser medida. Se uma grande quantidade de luz atravessar a amostra (baixa absorvância), é difícil distinguir a diferença entre a amostra e a referência. Portanto, é desejável ajustar a concentração da amostra de forma que sua absorvância diminua em uma faixa intermediária.

A luz extraviada deve ser impedida de entrar no espectrofotômetro, porque ela leva a uma leitura de absorvância falsa. O instrumento está projetado para minimizar a passagem de comprimentos de onda indesejáveis da fonte até o detector. O local da amostra deve estar vedado à luz. Os furos para a entrada de tubos ou fios elétricos que devem ser necessários na amostra em alguns experimentos devem minimizar a entrada de luz.



Mantenha todos os recipientes cobertos para impedir a entrada de poeira. O pó dispersa a luz, que aparece como absorvância no espectrofotômetro. Em trabalhos muito importantes, pode ser necessária a filtragem da solução final por um papel de filtro muito fino. O manuseio das cubetas deve ser feito com um tecido, para impedir que as pontas dos dedos entrem em contato com as faces e manter suas cubetas bem limpas. Mantenha os dedos longe das faces limpas da cubeta: as impressões digitais dispersam e absorvem a luz.

Uma pequena diferença entre a amostra e as cubetas de referência, sobre as quais você tem pouco controle, pode levar a erros sistemáticos na espectrofotometria. Para leituras precisas, é importante posicionar uma cubeta no espectrofotômetro da maneira mais reprodutível possível. Uma variação aleatória na absorvância surge de pequenas diferenças da posição da cubeta no seu suporte, ou do desvio da cubeta em 180°, ou ainda da rotação de uma cubeta circular.

19-4 A Lei de Beer na Análise Química

Para um composto ser analisado por espectrofotometria, ele deve absorver luz, e essa absorção deve ser distinguível daquela oriunda de outras substâncias presentes na amostra. Como a maioria dos compostos absorve a radiação ultravioleta, a absorvância ultravioleta tende a ser não-conclusiva, e a análise geralmente fica restrita ao espectro visível. Se não houver espécies interferentes, contudo, a absorvância ultravioleta pode ser usada. As proteínas são analisadas normalmente na região ultravioleta a 280 nm porque os grupos aromáticos presentes em praticamente todas as proteínas apresentam absorvância máxima em 280 nm.*

EXEMPLO Medindo o Benzeno Presente no Hexano

(a) O hexano puro possui absorvância ultravioleta desprezível acima de um comprimento de onda de 200 nm. Uma solução preparada dissolvendo-se 25,8 mg de benzeno (C_6H_6, PM 78,114) em hexano e diluindo-se a 250,0 mL tem um pico de absorção em 256 nm e uma absorvância de 0,266 numa célula de 1,000 cm. Encontre a absortividade molar do benzeno neste comprimento de onda.

SOLUÇÃO A concentração de benzeno é

$$[C_6H_6] = \frac{(0{,}0258\ \text{g})/(78{,}114\ \text{g/mol})}{0{,}2500\ \text{L}} = 1{,}32_1 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Encontramos a absortividade molar a partir da lei de Beer:

$$\text{absortividade molar} = \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0{,}266}{(1{,}000\ \text{cm})(1{,}32_1 \times 10^{-3}\ \text{M})} = 201{,}_3\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

*As análises espectrofotométricas que empregam a radiação visível são chamadas de análises *colorimétricas*.

(b) Uma amostra de hexano contaminada com benzeno apresentou uma absorvância de 0,070 em 256 nm numa célula de 5,000 cm de espessura. Encontre a concentração de benzeno em miligramas por litro.

SOLUÇÃO Usamos a absortividade molar da parte **(a)** na lei de Beer:

$$[C_6H_6] = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0{,}070}{(201{,}_3\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1})(5{,}000\ \text{cm})} = 6{,}95_3 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

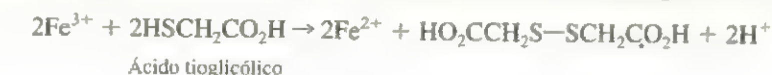
$$[C_6H_6] = \left(6{,}95_3 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(78{,}114 \times 10^3\ \frac{\text{mg}}{\text{mol}}\right) = 5{,}4\ \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Ferro no Soro

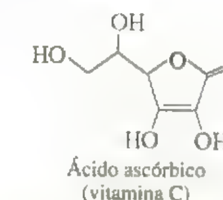
O ferro para biossíntese é transportado no fluxo sangüíneo pela proteína transferrina. O procedimento a seguir mede o teor de ferro da transferrina.[5] Essa análise precisa apenas de cerca de 1 µg para uma exatidão de 2-5%. O sangue humano contém geralmente cerca de 45%, em volume, de células e 55%, em volume, de plasma (líquido). Se o sangue for retirado sem um anticoagulante, ele coagula e o líquido que permanece é chamado de *soro*. O soro contém normalmente cerca de 1 µg de Fe/mL ligado à transferrina.

Para medir o teor de ferro no soro, são necessárias três etapas:

Etapa 1. Reduza o Fe^{3+} presente na transferrina a Fe^{2+}, que é liberado pela proteína. Os agentes redutores normalmente usados são o cloreto de hidroxilamina ($NH_3OH^+Cl^-$), o ácido tioglicólico ou o ácido ascórbico.

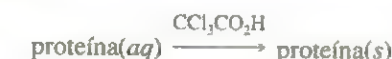


$$2Fe^{3+} + \underset{\text{Ácido tioglicólico}}{2HSCH_2CO_2H} \rightarrow 2Fe^{2+} + HO_2CCH_2S{-}SCH_2CO_2H + 2H^+$$



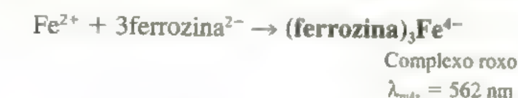
Ácido ascórbico
(vitamina C)

Etapa 2. Adicione ácido tricloroacético (Cl_3CCO_2H) para precipitar as proteínas, deixando o Fe^{2+} na solução. Centrifugue a mistura para separar o precipitado. Se a proteína for deixada na solução, ela precipitará parcialmente na solução final. Então, a dispersão da luz pelas partículas do precipitado pode dar uma leitura de absorvância errônea.



$$\text{proteína}(aq) \xrightarrow{CCl_3CO_2H} \text{proteína}(s)$$

Etapa 3. Transfira o volume medido do líquido sobrenadante* da Etapa 2 para um novo frasco e adicione tampão mais ferrozina em excesso para formar um complexo roxo. Meça a absorvância do pico em 562 nm (Fig. 19-8). O tampão fornece um pH em que a formação do complexo é completa.



$$Fe^{2+} + 3\text{ferrozina}^{2-} \rightarrow \underset{\substack{\text{Complexo roxo} \\ \lambda_{máx} = 562\ \text{nm}}}{\textbf{(ferrozina)}_3\textbf{Fe}^{4-}}$$

Na maioria das análises espectrofotométricas, é importante preparar um **reagente branco** contendo todos os reagentes, mas com o constituinte em análise substituído por água destilada. Qualquer absorvância do branco é resultante da cor da ferrozina não-complexada mais a cor causada por impurezas de ferro presentes nos reagentes e nos frascos de vidro. *Antes de fazer qualquer cálculo, subtraia a absorvância do branco da absorvância da amostra.*

Também é importante usar uma série de padrões de ferro para estabelecer um *curva de calibração* como a da Fig. 19-9. Nesta ilustração, a lei de Beer é claramente seguida sobre a faixa de concentração. Os padrões devem ser preparados pelo mesmo procedimento usado nas amostras desconhecidas. A absorvância da amostra desconhecida deve diminuir dentro da região coberta pelos padrões, de forma que não haja questionamento sobre a validade da curva de calibração. Um fio de ferro puro (com uma superfície brilhante, sem ferrugem) dissolvido em ácido é usado para

Sobrenadante é a camada líquida acima do sólido que é coletada no fundo do tubo durante a centrifugação.

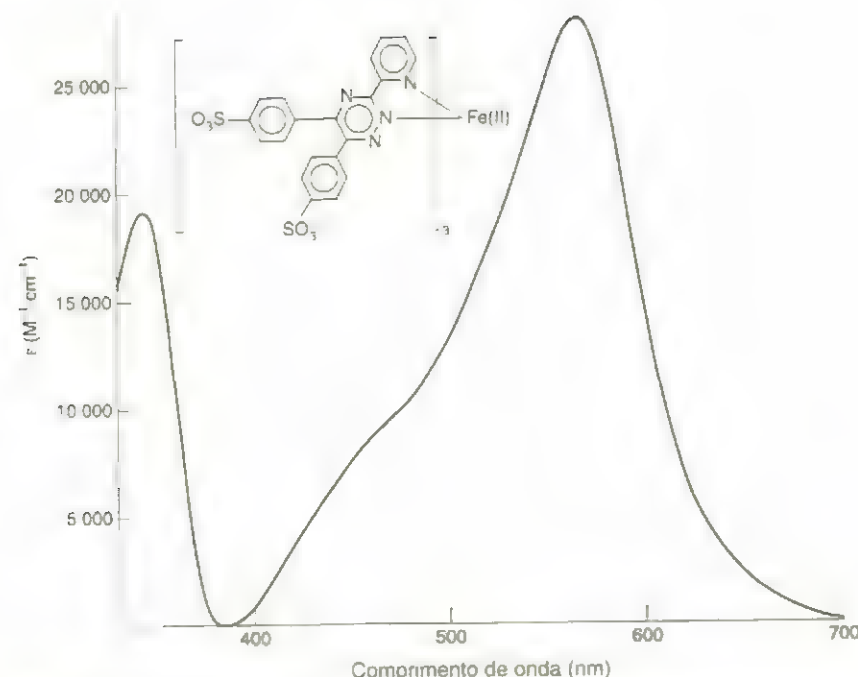


Fig. 19-8 Espectro de absorção visível do complexo (ferrozina)$_3$Fe(II) usado na análise colorimétrica do ferro.

preparar os padrões de ferro mais precisos. Alguns compostos de ferro comuns tais como o sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) e o sulfato de etilenodiamônio ferroso ($Fe(H_3NCH_2CH_2NH_3)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) são usados para trabalhos menos precisos.

Se as amostras desconhecidas e os padrões são preparados da mesma maneira e com volumes idênticos, a quantidade de ferro na amostra desconhecida pode ser calculada pela equação dos mínimos quadrados para a curva de calibração. Por exemplo, na Fig. 19-9, se a amostra desconhecida tiver uma absorvância de 0,357 (após a subtração da absorvância do branco), a amostra contém 3,59 µg de ferro.

Na determinação de ferro anterior, os resultados devem estar cerca de 10% acima porque o cobre presente no soro também forma um complexo colorido com a ferrozina. A interferência é eliminada se for adicionada neocuproína

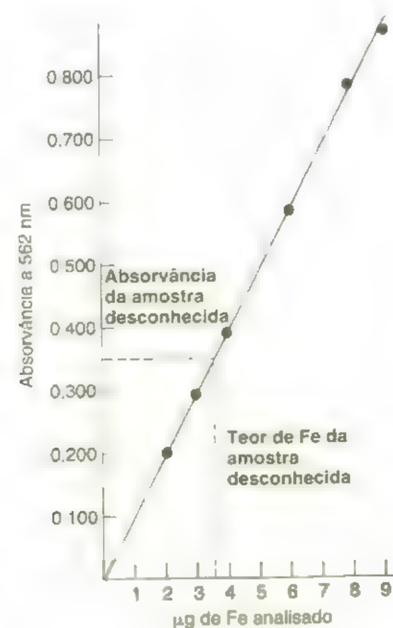
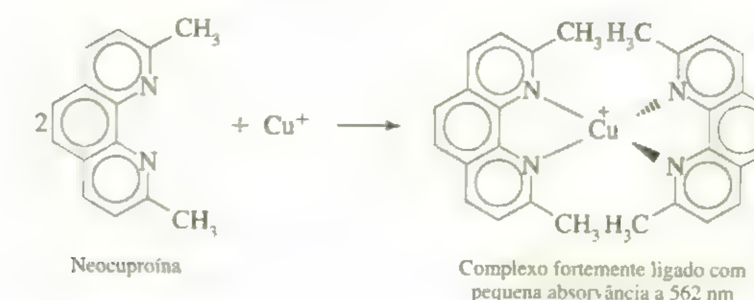


Fig. 19-9 Curva de calibração mostrando a validade da lei de Beer para o complexo (ferrozina)$_3$Fe(II) usado na determinação de ferro no soro. Cada amostra foi diluída para um volume final de 5,00 mL. Portanto, 1,00 µg de ferro é equivalente a uma concentração de $3{,}58 \times 10^{-6}$ M.

ou tiouréia.[6] Esses reagentes formam complexos fortes com Cu^+, **mascarando-o** (impedindo o Cu^+ de reagir com a ferrozina).



EXEMPLO Análise de Ferro no Soro

O ferro do soro e as soluções-padrão de ferro foram analisadas como se segue:

Etapa 1. Para 1,00 mL de amostra são adicionados 2,00 mL de agente redutor e 2,00 mL de ácido para reduzir e liberar o Fe da transferrina.

Etapa 2. As proteínas do soro são precipitadas com 1,00 mL de ácido tricloroacético a 30% em peso. A variação de volume da solução é desprezível quando a proteína precipita e permanece em 1,00 + 2,00 + 2,00 + 1,00 = 6,00 mL (admitindo-se que não houve nenhuma mudança no volume devido à agitação). A mistura é centrifugada para retirar a proteína.

Etapa 3. Uma alíquota de 4,00 mL de líquido é transferida para um novo tubo e tratada com 1,00 mL de solução contendo ferrozina e tampão. A absorvância dessa solução é medida após um período de espera de 10 minutos.

Etapa 4. Para uma absorvância padrão, é diluído um volume de 1,00 mL contendo 3,00 µg de Fe até 6,00 mL, com outros reagentes. Então, são transferidos 4,00 mL (contendo (4,00/6,00) × 3,00 µg = 2,00 µg de Fe) para um novo frasco e diluídos com 1,00 mL de reagente.

Foram obtidos os seguintes dados:

Amostra	Absorvância a 562 nm (em célula de 1,000 cm)
Branco	0,038
3,00 µg de padrão de Fe	0,239
Amostra de soro	0,129

Encontre a concentração de ferro presente no soro e calcule a absortividade molar da (ferrozina)$_3Fe^{4-}$.

SOLUÇÃO Como a amostra e o padrão foram preparados de maneira idêntica, a razão de seus teores de Fe deve ser igual à razão de suas absorvâncias (corrigidas para a absorvância do branco).

$$\frac{\text{Fe na amostra}}{\text{Fe no padrão}} = \frac{\text{absorvância corrigida da amostra}}{\text{absorvância corrigida do padrão}} = \frac{0{,}129 - 0{,}038}{0{,}239 - 0{,}038} = 0{,}453$$

Como o padrão continha 3,00 µg de Fe, a amostra deve conter (0,453)(3,00 µg) = 1,359 µg de Fe. A concentração de Fe no soro é

$$[\text{Fe}] = \text{número de moles da Fe/litro de soro}$$

$$= \left(\frac{1{,}359 \times 10^{-6}\ \text{g Fe}}{55{,}845\ \text{g Fe/mol Fe}}\right) / (1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 2{,}43 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Para encontrar ε da (ferrozina)$_3Fe^{4-}$, usamos a absorvância do padrão. Lembre-se de que a solução conhecida usada na medição da absorvância continha 2,00 µg de Fe em 5,00 mL (Etapa 4). A concentração final de Fe no padrão diluído é

$$[\text{Fe}] = \left(\frac{2{,}00 \times 10^{-6}\ \text{g Fe}}{55{,}845\ \text{g Fe/mol Fe}}\right) / (5{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 7{,}16 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

Todo o Fe é convertido a $(ferrozina)_3Fe^{4-}$. A absortividade molar é

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0{,}239 - 0{,}038}{(1{,}00\ cm)(7{,}16 \times 10^{-6}\ M)} = 2{,}81 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

19-5 O que Acontece Quando uma Molécula Absorve Luz?

Quando uma molécula absorve um fóton, ela é promovida para um *estado excitado* mais energético (Fig. 19-3). Ao contrário, quando uma molécula emite um fóton, sua energia diminui numa quantidade igual à energia do fóton.

Em um exemplo concreto, considere o formaldeído na Fig. 19-10a. No seu estado fundamental, a molécula é planar, com uma ligação dupla entre o carbono e o oxigênio. Olhando os pares de elétrons do formaldeído, esperamos que dois pares de elétrons não-ligantes estejam localizados no átomo de oxigênio. A ligação dupla consiste em uma ligação sigma entre o carbono e o oxigênio e uma ligação pi constituída de orbitais atômicos $2p_y$ (fora do plano) de carbono e oxigênio.

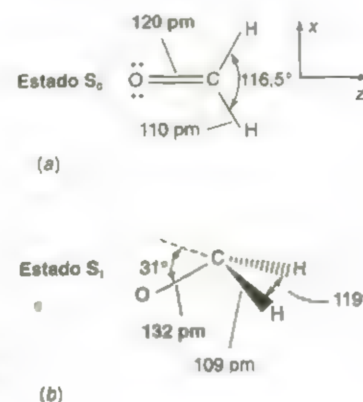


Fig. 19-10 Geometria do formaldeído. (*a*) Estado fundamental. (*b*) Estado singlete excitado mais baixo.

Estados Eletrônicos do Formaldeído

Os **orbitais moleculares** descrevem a distribuição de elétrons em uma molécula, assim como os *orbitais atômicos* descrevem a distribuição dos elétrons em um átomo. No diagrama de orbital molecular do formaldeído na Fig. 19-11, um dos orbitais não-ligantes do oxigênio está cuidadosamente misturado com os três orbitais sigma ligantes. Esses quatro orbitais, denominados de σ_1 a σ_4, que estão ocupados por um par de elétrons com spins opostos (número quântico de spin = +1/2 e −1/2). Num estado de maior energia está o orbital ocupado pi ligante (π), feito de orbitais atômicos p_y do carbono e do oxigênio. O orbital ocupado de maior energia é o orbital não-ligante (n), composto principalmente do orbital atômico $2p_x$ do oxigênio. O orbital não-ocupado de menor energia é o orbital pi antiligante (π^*). Um elétron nesse orbital produz uma repulsão, em vez de atração, entre os átomos de carbono e oxigênio.

Numa **transição eletrônica**, um elétron de um orbital molecular se move para outro orbital, com um aumento ou uma diminuição concomitante na energia da molécula. A transição eletrônica de menor energia do formaldeído promove um elétron não-ligante (n) para um orbital pi antiligante (π^*).[7] Existem de fato duas transições possíveis, dependendo dos números quânticos de spin no estado excitado (Fig. 19-12). O estado onde os spins estão de forma oposta é chamado de **estado singlete**. Se os spins estiverem paralelos, chamamos o estado excitado de **estado triplete**. Os termos *singlete* e *triplete* são usados porque o estado triplete se divide em três níveis de energia ligeiramente diferentes no campo magnético, mas o estado singlete não se divide.

Os estados singlete e triplete de menor energia são chamados de S_1 e T_1, respectivamente. Em geral, T_1 possui menor energia que S_1. No formaldeído, a transição $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ precisa absorver luz visível com um comprimento de onda de 397 nm. A transição $n \rightarrow \pi^*\ (S_1)$ ocorre quando radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 35[illegible] nm é absorvida.

Com uma transição eletrônica próxima de 397 nm, você espera que as soluções de formaldeído sejam verde-amarelo (Tabela 19-1). Na verdade, o formaldeído é incolor, porque a probabilidade de ele passar por qualquer transição entre os estados singlete e triplete (tal como $n(S_0) \rightarrow \pi^*\ (T_1)$) é demasiadamente pequena. A solução absorve tão pouca luz em 397 nm que os nossos olhos não detectam nenhuma absorvância. As transições singlete-singlete como $n(S_0) \rightarrow \pi^*\ (S_1)$ são muito mais prováveis, e a absorção ultravioleta é mais intensa.

Embora o formaldeído seja planar no seu estado fundamental, ele apresenta uma estrutura piramidal tanto nos estados excitados S_1 (Fig. 9-10b) quanto T_1. A promoção de um elétron não-ligante para o orbital antiligante C–O prolonga a ligação C–O e modifica a geometria molecular.

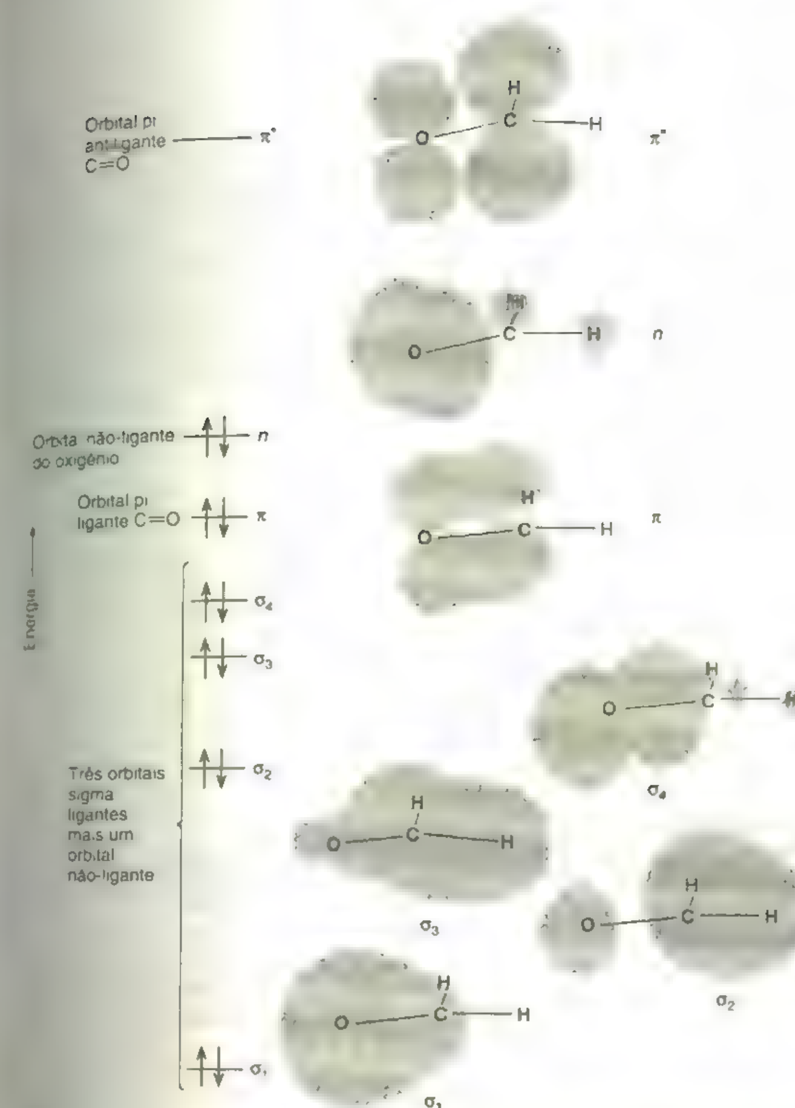


Fig. 19-11 Diagrama de orbital molecular do formaldeído, mostrando os níveis de energia e as formas dos orbitais. O sistema de coordenadas da molécula foi mostrado na figura anterior. [De W. L. Jorgensen and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (New York: Academic Press, 1973).]

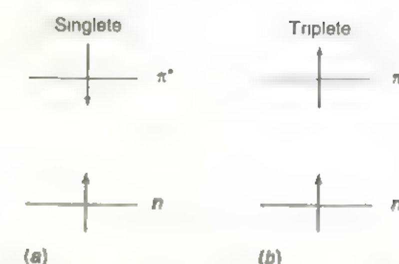


Fig. 19-12 Diagrama mostrando os dois estados eletrônicos possíveis que surgem de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. (*a*) Estado singlete excitado, S_1. (*b*) Estado triplete excitado, T_1.

Estados Vibracional e Rotacional do Formaldeído

A absorção de radiação visível e ultravioleta promove os elétrons para orbitais de maior energia no formaldeído. As radiações infravermelha e de microondas não são suficientemente energéticas para induzirem as transições eletrônicas, mas elas podem mudar o movimento vibracional ou rotacional da molécula.

Cada átomo da molécula do formaldeído pode se mover ao longo dos três eixos no espaço, de forma que a molécula inteira pode se mover em $4 \times 3 = 12$ formas diferentes. Três desses movimentos correspondem à translação da molécula inteira nas direções x, y e z. Outros três movimentos correspondem à rotação sobre os eixos x, y e z da molécula. Os seis movimentos restantes representam as vibrações da molécula que estão mostradas na Fig. 19-13. Uma molécula não-linear com n átomos possui $3n - 6$ modos vibracionais e três rotações possíveis. Uma molécula linear pode fazer uma rotação sobre dois eixos apenas; portanto, ela possui $3n - 5$ modos vibracionais e dois rotacionais.

Quando o formaldeído absorve um fóton infravermelho com um número de onda de 1.746 cm^{-1} (= 20,89 kJ/mol), a vibração de estiramento C–O na Fig. 19-13 é simulado: as oscilações dos átomos aumentam em amplitude, e a energia da molécula aumenta. A vibração de estiramento C–O do formaldeído é reduzida de 1.746 cm^{-1} no estado S_0 para 1.183 cm^{-1} no estado S_1 porque a força da ligação C–O diminui quando o orbital antiligante π^* está ocupado.

Os espaços entre os níveis de energia rotacional de uma molécula são ainda menores que os espaços de energia vibracional. Uma molécula no estado rotacional fundamental pode absorver fótons de microondas com energias de

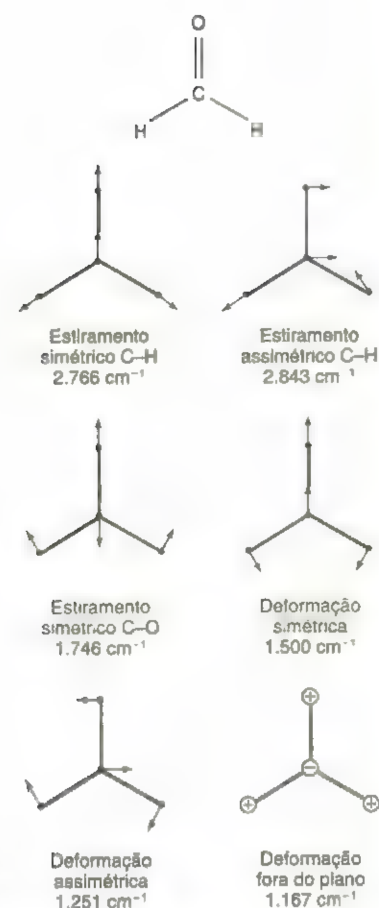


Fig. 19-13 Os seis tipos de vibrações da molécula do formaldeído. O número de onda da radiação infravermelha necessário para estimular cada tipo de movimento é dado em unidades de centímetro recíproco, cm^{-1}.

0,02907 ou 0,08716 kJ/mol (comprimentos de onda de 4,115 ou 1,372 mm) para ser promovida aos dois estados excitados de menor energia. A absorção de radiação microondas motiva a molécula a girar mais rápido do que ela faria no seu estado fundamental.

Transições Eletrônicas, Vibracionais e Rotacionais Combinadas

Em geral, quando uma molécula absorve luz tendo energia suficiente para provocar uma transição eletrônica, ocorrem também as **transições rotacionais** e **vibracionais** — isto é, mudanças nos estados vibracional e rotacional. O formaldeído pode absorver um fóton com a energia certa para promover as seguintes mudanças simultâneas: (1) uma transição do estado eletrônico S_0 para o estado eletrônico S_1; (2) uma mudança na energia vibracional de um estado vibracional fundamental S_0 para um estado vibracional S_1; e (3) uma transição de um estado rotacional S_0 para um estado rotacional S_1 diferente.

As bandas de absorção eletrônica geralmente são muito largas (Fig. 19-8) porque vários níveis rotacionais e vibracionais diferentes estão disponíveis em energias ligeiramente diferentes. Uma molécula pode absorver fótons com uma grande faixa de energias e ainda ser promovida de um estado eletrônico fundamental para um determinado estado eletrônico excitado.

O que Acontece com a Energia Absorvida?

Suponha que a absorção promova uma molécula de um estado eletrônico fundamental, S_0, para um nível excitado rotacionalmente e vibracionalmente de um estado eletrônico excitado S_1 (Fig. 19-14). Geralmente o primeiro processo após essa absorção é a *relaxação vibracional* ao nível vibracional mais baixo de S_1. Nessa transição sem radiação, chamada de R_1 na Fig. 19-14, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente, por exemplo) através de colisões. O efeito final é converter parte da energia do fóton absorvido em calor, que é disseminado por todo o meio.

No nível S_1, podem acontecer vários eventos. A molécula pode entrar num nível vibracional S_0 altamente excitado possuindo a mesma energia de S_1. Isto é chamado de *conversão interna* (CI).* Desse estado excitado, a molécula

**Conversão interna* é uma transição sem radiação entre estados com os mesmos números quânticos de spin (p. ex., $S_1 \rightarrow S_0$).

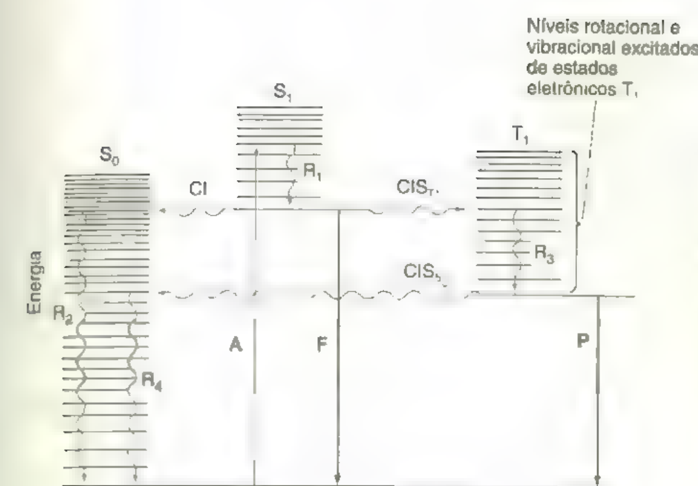


Fig. 19-14 Processos físicos que podem ocorrer após cada molécula absorver um fóton ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental. S_1 e T_1 são os estados excitados mais baixos singlete e triplete, respectivamente. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não-radioativas. A, absorção; F, fluorescência, P, fosforescência; CI, conversão interna; CIS, cruzamento intersistemas; R, relaxação vibracional; F e P são transições que podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0, e não apenas no nível de menor energia.

pode relaxar de volta ao estado vibracional fundamental e transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. Esse processo sem radiação é chamado de R_2. Se uma molécula segue o caminho A-R_1-CI-R_2 na Fig. 19-14, a energia inteira do fóton será convertida em calor.

Alternativamente, a molécula pode atravessar de S_1 para um nível vibracional excitado de T_1. Tal evento é conhecido como *cruzamento intersistemas* (CIS).* Seguindo a relaxação vibracional sem radiação R_3, a molécula encontra a si mesma no nível vibracional de menor energia de T_1. A partir daqui, a molécula pode sofrer um segundo cruzamento intersistemas para S_0, seguido pela relaxação sem radiação R_4. Todos os processos mencionados até agora simplesmente convertem luz em calor.

Ao contrário, de S_1 a T_1, uma molécula pode relaxar para S_0 emitindo um fóton. A transição radioativa $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada **fluorescência** (Boxe 19-2), e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada **fosforescência**.** (As transições de fluorescência e fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais S_0, e não apenas no estado fundamental mostrado na Fig. 19-14.) As taxas relativas à conversão interna, cruzamento intersistema, fluorescência e fosforescência dependem da molécula, do solvente e de condições como a temperatura e pressão. Na Fig. 19-14, a energia da fosforescência é menor do que a energia da fluorescência, de forma que a fosforescência caminha para comprimentos de onda maiores do que a fluorescência. A Fig. 19-15 mostra exemplos de fluorescência e fosforescência.

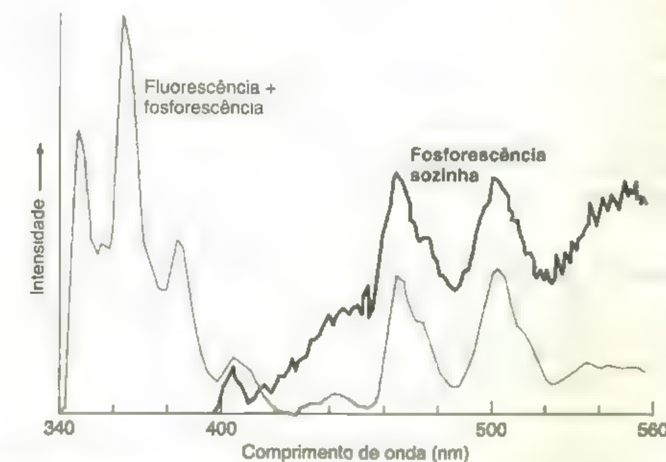


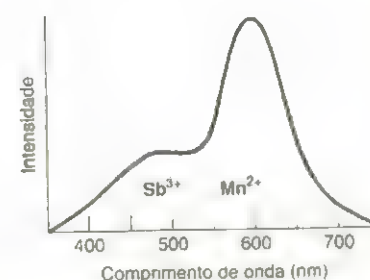
Fig. 19-15 Ilustração experimental de que a fosforescência vem de energia menor do que a fluorescência a partir da mesma molécula. A curva clara foi obtida em condições nas quais foram observadas a fluorescência e a fosforescência. Na curva preta, foi observada apenas a fosforescência. A molécula nesse caso é um polímero com cadeias laterais aromáticas. [D. M. Watkins and M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4344.]

**Cruzamento intersistemas* é uma transição sem radiação entre estados com números quânticos de spin diferentes (p. ex., $T_1 \rightarrow S_0$).
***Fluorescência* é uma transição radioativa entre estados de mesmo número quântico de spin (isto é, $S_1 \rightarrow S_0$). *Fosforescência* é uma transição radioativa entre estados com números quânticos de spin diferentes (p. ex., $T_1 \rightarrow S_0$).

Boxe 19-2 Fluorescência ao Nosso Redor

Uma lâmpada fluorescente é um tubo de vidro com vapor de mercúrio; as paredes internas são revestidas com uma substância luminescente que consiste em halofosfato de cálcio ($Ca_5(PO_4)_3F_{1-x}Cl_x$) dopado com Mn^{2+} e Sb^{3+}. Os átomos de mercúrio, promovidos a um estado excitado pela corrente elétrica que passa pela lâmpada, emitem principalmente radiação ultravioleta em 254 e 185 nm. Essa radiação é absorvida pelo Sb^{3+} dopante, e alguma energia passa para o Mn^{2+}. O Sb^{3+} emite luz azul, e o Mn^{2+} emite luz amarela, com a emissão combinada parecendo branca. O espectro de emissão está mostrado na figura a seguir. As lâmpadas fluorescentes são importantes dispositivos de economia de energia porque são mais eficientes do que as lâmpadas incandescentes na conversão da eletricidade em luz.

A maioria dos tecidos brancos também apresenta fluorescência. Para nos divertirmos um pouco, ligue uma lâmpada ultravioleta em um quarto escuro com várias pessoas (*mas não olhe diretamente para a lâmpada*). Você irá descobrir uma quantidade surpreendente de emissões pelos tecidos brancos



Espectro de emissão do fósforo utilizado em lâmpadas fluorescentes [J. A. DeLuca, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 541.]

(calções, cordões dos sapatos, calças) contendo compostos fluorescentes que aumentam a sua brancura. Você também se surpreenderá de ver a fluorescência dos dentes e de áreas recém-contundidas da pele que não mostram a superfície machucada. Outras excelentes demonstrações de fluorescência e fosforescência foram descritas.[8]

A fluorescência e a fosforescência são relativamente raras. As moléculas geralmente decaem do estado excitado pelas transições sem radiação. O *tempo de vida** da fluorescência é sempre muito curto (10^{-8} a 10^{-4} s). O tempo de vida da fosforescência é muito longo (10^{-4} a 10^{2} s). Isso significa que a fosforescência é até mais rara do que a fluorescência, porque a molécula no estado T_1 tem uma boa chance de sofrer um cruzamento intersistemas para S_0 antes que a fosforescência possa ocorrer.

19-6 Luminescência

Fluorescência e fosforescência são exemplos de **luminescência**,** que é a emissão de luz de qualquer estado excitado de uma molécula. As medidas de luminescência são inerentemente mais sensíveis do que as medidas de absorção. Imagine-se em um estádio à noite; as luzes estão apagadas, mas cada um dos 50.000 espectadores está segurando uma vela acesa. Se 500 pessoas apagarem suas velas, você dificilmente notará uma diferença. Agora imagine que o estádio esteja completamente escuro; então, 500 pessoas acendem repentinamente suas velas. Nesse caso, o efeito será dramático. O primeiro exemplo é análogo à mudança na transmitância de 100% para 99%, que é equivalente a uma absorvância de $-\log 0{,}99 = 0{,}0044$. É difícil medir absorvância tão pequena porque a luz de fundo é muito brilhante. O segundo exemplo é análogo à observação da fluorescência de 1% das moléculas numa amostra. Contra um fundo escuro, a fluorescência é admirável.

Relação entre Espectros de Absorção e de Emissão

Em geral, a fluorescência e a fosforescência têm menor energia do que a radiação absorvida (a energia de *excitação*). Isto é, as moléculas emitem radiação em maiores comprimentos de onda do que os comprimentos de onda da radiação que elas absorvem. A Fig. 19-16 e a Prancha 16 no encarte em cores mostram exemplos.

A Fig. 19-17 apresenta a estrutura em um espectro. A figura mostra que a emissão vem em energia mais baixa do que a absorção e esclarece por que o espectro de emissão é, aproximadamente, a imagem especular do espectro de absorção. No espectro de absorção, o comprimento de onda λ_0 corresponde à transição do nível vibracional fundamental S_0 para o nível vibracional mais baixo S_1. A absorção máxima em maior energia (comprimento de onda mais curto) corresponde à transição S_0 para S_1 acompanhada pela absorção de um ou mais quanta de energia vibracional. Em solventes polares, a estrutura vibracional é freqüentemente alargada além da identificação, e apenas uma parte

*O *tempo de vida* de um estado é o tempo necessário para que a população desse estado decaia a 1/e de seu valor inicial, onde e é a base dos logaritmos naturais.

**A *luminescência* é sensível o bastante para detectar *moléculas simples* em circunstância especiais.[9]

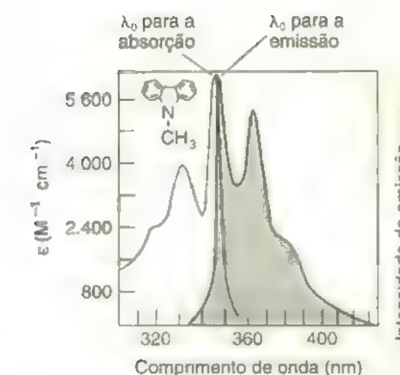


Fig. 19-16 Espectros de absorção (linha clara) e de emissão (linha preta) do *N*-metilcarbazol em solução de cicloexano, ilustrando a relação da imagem especular aproximada entre a absorção e a emissão [De I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (New York: Academic Press, 1971).]

alargada da absorção é observada. Na Fig. 19-16, o solvente é o cicloexano, que é apolar, e a estrutura vibracional é vista facilmente.

Seguindo a absorção, as moléculas S_1 excitadas vibracionalmente relaxam de volta para o nível vibracional mais baixo de S_1 antes de emitirem qualquer radiação. A emissão de S_1 pode ir para quaisquer níveis vibracionais de S_0. A transição de maior energia começa no comprimento de onda λ_0, com uma série de picos seguidos em maior comprimento de onda. Os espectros de absorção e emissão terão uma relação aproximada da imagem refletida se os espaços entre os níveis vibracionais forem aproximadamente iguais e se as probabilidades de transição forem semelhantes.

As transições λ_0 na Fig. 19-16 (e depois na Fig. 19-20) não se superpõem exatamente. No espectro de emissão, λ_0 vem em energia ligeiramente inferior do que no espectro de absorção. A razão está explicada na Fig. 19-18. Uma

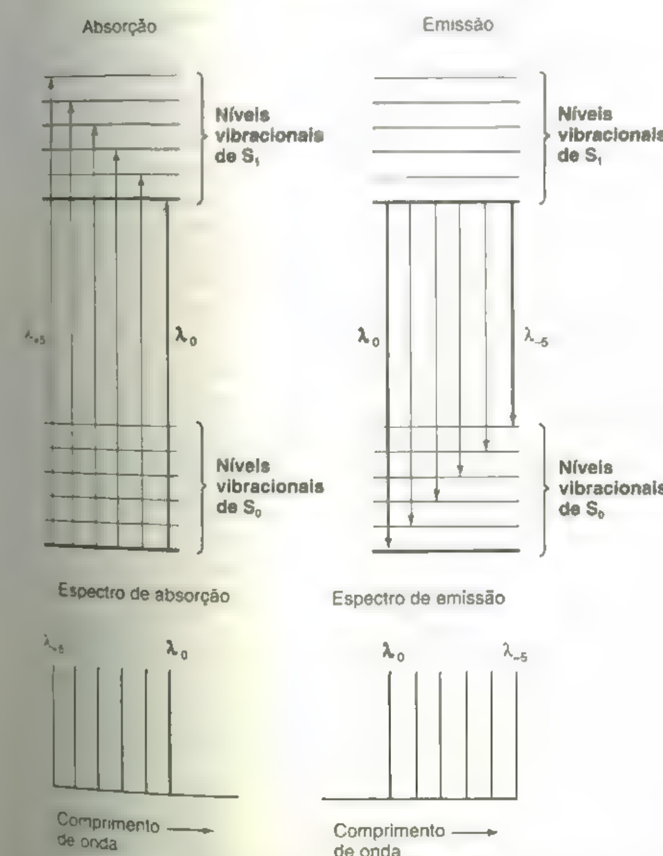


Fig. 19-17 Diagrama de níveis de energia mostrando por que a estrutura é vista nos espectros de absorção e de emissão e por que os espectros são imagens especulares grosseiras de cada um. Na absorção, o comprimento de onda λ_0 atinge a menor energia e λ_{+5} está na energia mais alta. Na emissão, o comprimento de onda λ_0 atinge a maior energia e λ_{-5} está com a menor energia.

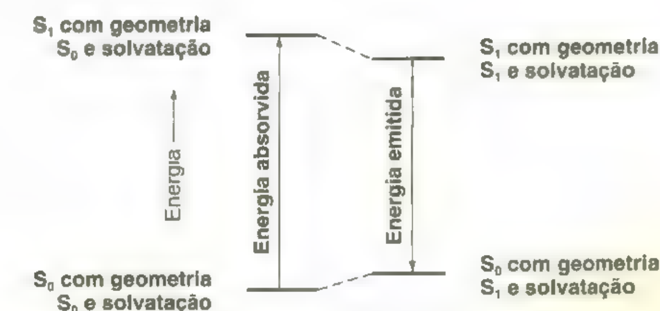


Fig. 19-18 Diagrama mostrando por que as transições λ_0 não se superpõem exatamente nas Figs. 19-16 e 19-20.

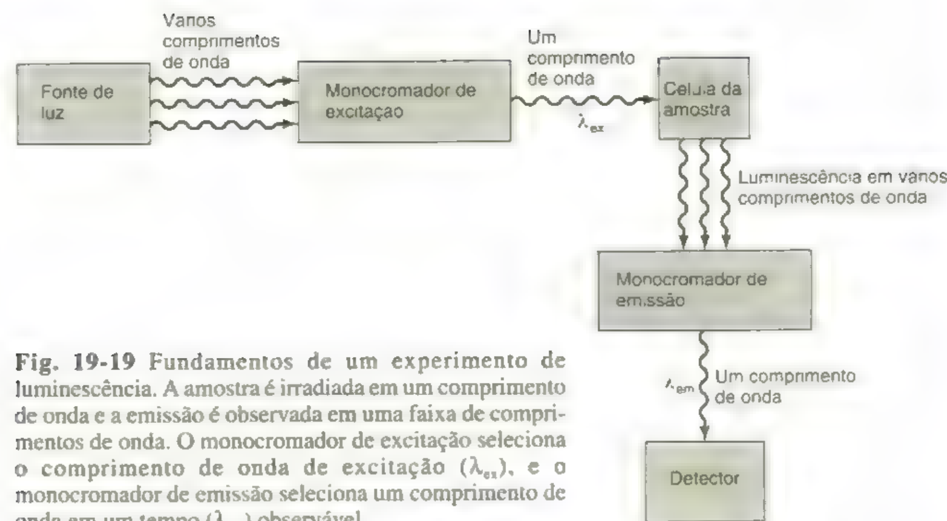


Fig. 19-19 Fundamentos de um experimento de luminescência. A amostra é irradiada em um comprimento de onda e a emissão é observada em uma faixa de comprimentos de onda. O monocromador de excitação seleciona o comprimento de onda de excitação (λ_{ex}), e o monocromador de emissão seleciona um comprimento de onda em um tempo (λ_{em}) observável.

molécula que absorve radiação está inicialmente no seu estado eletrônico fundamental, S_0. Essa molécula possui uma certa geometria e solvatação. Suponha que o estado excitado seja S_1. Quando a radiação é absorvida primeiro, a molécula excitada ainda possui sua solvatação e geometria S_0. Um pouco após a excitação, a geometria e a solvatação mudam para valores mais favoráveis para o estado S_1. Essa reestruturação deve abaixar a energia da molécula excitada. Quando uma molécula S_1 fluoresce, ela retorna ao seu estado S_0, mas permanece com a geometria e solvatação S_1. Essa configuração instável deve ter uma energia maior do que a da molécula S_0 com geometria e solvatação S_0. O efeito final na Fig. 19-18 é que a energia de emissão λ_0 é menor do que a energia de excitação λ_0.

Espectros de Excitação e de Emissão

A Fig. 19-19 apresenta um experimento de emissão. Um comprimento de onda excitado (λ_{ex}) é selecionado por um monocromador, e a luminescência é observada por um segundo monocromador, geralmente posicionado a 90° da luz incidente. Se mantivermos o comprimento de onda de excitação fixo e varrermos a radiação emitida, é produzido um **espectro de emissão**. Um espectro de emissão é um gráfico de intensidade de emissão versus comprimento de onda de emissão.

Espectro de emissão:
λ_{ex} constante e λ_{em} variável
Espectro de excitação:
λ_{ex} variável e λ_{em} constante

Se o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) for mantido constante e o comprimento de excitação variar, é produzido um **espectro de excitação**. Um espectro de excitação é um gráfico da intensidade de emissão versus o comprimento de onda de excitação (Fig. 19-20). *Um espectro de excitação se parece muito com um espectro de absorção.*

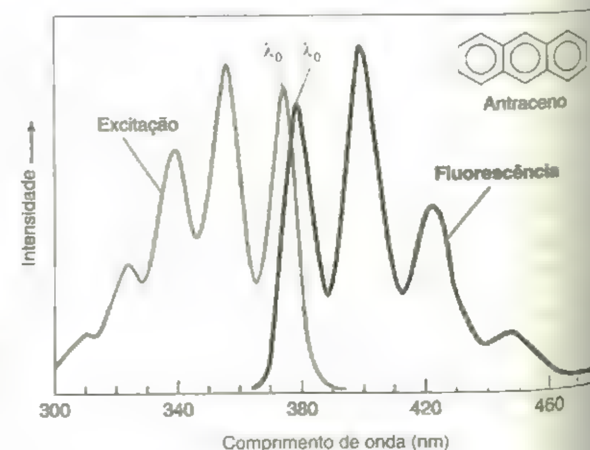


Fig. 19-20 Espectros de excitação e de emissão do antraceno têm o mesmo tipo de imagem especular que os espectros de emissão e de absorção da Fig. 19-16. Um espectro de excitação é quase igual ao espectro de absorção. [C. M. Byron and T. C. Werner, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 433.]

porque quanto maior a absorvância no comprimento de onda de excitação, mais moléculas são promovidas ao estado excitado e mais emissão será observada.

Na espectroscopia de emissão, medimos a intensidade da radiação emitida, em lugar da fração de energia radiante que atinge o detector. Como a sensibilidade do detector varia com o comprimento de onda, o espectro de emissão registrado não é um perfil verdadeiro da intensidade de emissão versus o comprimento de onda de emissão. Para medidas analíticas que empreguem um único comprimento de onda de emissão, esse efeito é inconseqüente. Se for necessário um perfil verdadeiro, é necessário calibrar o detector para a dependência do comprimento de onda de sua sensibilidade.

A Luminescência na Química Analítica

Se a absorvância de uma solução é pequena nos comprimentos de onda de excitação e de emissão, então a intensidade de emissão é proporcional à energia radiante da luz incidente (P_0) e à concentração das espécies que estão emitindo (c):

Relação da intensidade de emissão com a concentração: $$I = kP_0c \qquad (19\text{-}7)$$

Assim como a lei de Beer nos diz que a absorvância é proporcional à concentração, a Eq. 19-7 nos diz que a emissão é proporcional à concentração nas medidas analíticas de emissão (Fig. 19-21).*

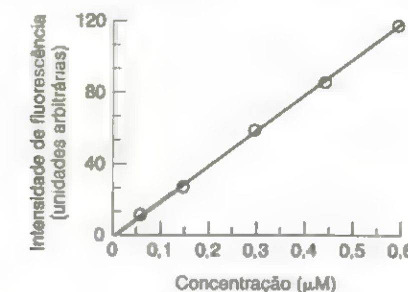
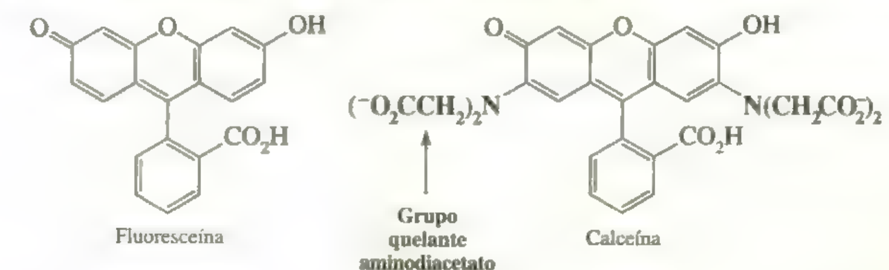


Fig. 19-21 Curva de calibração linear da fluorescência do antraceno medida no comprimento de onda de fluorescência máxima. [C. M. Byron and T. C. Werner, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 433.]

A relação entre I e P_0 significa que, dobrando a energia radiante incidente, dobraremos a intensidade de emissão (até certo ponto). Ao contrário, ao se duplicar P_0 não teremos nenhum efeito na absorvância, que é uma *razão* das duas intensidades. A sensibilidade de uma experiência de luminescência pode ser aumentada simplesmente aumentando-se a energia radiante incidente. A Eq. 19-7 é derrubada se a amostra absorver muita luz. As medidas de luminescência são boas para análises-traço quando a absorvância é muito fraca para ser medida.

Alguns constituintes são naturalmente fluorescentes e podem ser analisados diretamente. Um processo típico envolve o estabelecimento de uma curva de trabalho de intensidade de luminescência versus a concentração do constituinte. (Amostras em branco invariavelmente dispersam a luz e devem ser realizadas em qualquer análise.) Entre os compostos naturalmente fluorescentes mais importantes estão a riboflavina (vitamina B_2),[10] várias drogas, compostos aromáticos policíclicos (uma classe importante de carcinogênicos) e as proteínas.

A maioria dos compostos não é naturalmente luminescente. Todavia, juntando com uma parte fluorescente, tomam-se um caminho fácil para análises sensíveis. A *fluoresceína* é um composto altamente fluorescente que pode ser adicionado a várias moléculas para fins analíticos. A marcação fluorescente das impressões digitais é uma ferramenta poderosa na análise forense.[11] Os íons metálicos podem ser analisados por meio de suas reações com um agente quelante fluorescente. Por exemplo, um derivado da fluoresceína chamado calceína forma um complexo fluorescente com o cálcio.



*A intensidade de emissão não é proporcional à concentração do constituinte em análise em concentração alta ou na presença de quantidades significativas de outras espécies absorventes.

A **quimiluminescência** — a emissão de luz que surge de uma reação química — é por vezes valiosa na análise química. Por exemplo, variações na concentração do Ca^{2+} dentro de organelas celulares como a mitocôndria podem ser acompanhadas pela observação da luz emitida quando o Ca^{2+} se liga à proteína aequorina obtida da água-viva.[12] O óxido nítrico (NO) é uma molécula simples que transmite sinais entre as células em vários tecidos. Ele também pode ser medido no nível de picomolar devido à sua reação quimiluminescente com o composto luminol.

Termos para Compreensão

absorvância	espectro eletromagnético	freqüência	orbital molecular
absortividade molar	espectrofotometria	hertz	quimiluminescência
comprimento de onda	estado excitado	índice de refração	reagente em branco
cromóforo	estado fundamental	lei de beer	transição eletrônica
cubeta	estado singlete	luminescência	transição rotacional
energia radiante	estado triplete	luz monocromática	transição vibracional
espectro de absorção	fluorescência	mascaramento	transmitância
espectro de emissão	fosforescência	monocromador	
espectro de excitação	fóton	número de onda	

Resumo

A luz pode ser imaginada como ondas cujo comprimento de onda (λ) e cuja freqüência (ν) possuem uma relação importante $\lambda\nu = c$, onde c é a velocidade da luz. Ou então a luz pode ser vista como sendo constituída de fótons cuja energia (E) é dada por $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$, onde h é a constante de Planck e $\tilde{\nu}$, $(= 1/\lambda)$ é o número de onda. A absorção de luz normalmente é medida pela absorvância (A) ou pela transmitância (T), que é definida como $A = \log(P_0/P)$ e $T = P/P_0$, onde P_0 é a energia radiante incidente e P é a energia radiante que sai da amostra. A espectroscopia de absorção é útil na análise quantitativa porque a absorvância é proporcional à concentração das espécies absorventes numa solução diluída (lei de Beer): $A = \epsilon bc$. Nesta equação, b é o caminho óptico, c é a concentração e ϵ é a absortividade molar (uma constante de proporcionalidade).

Os componentes básicos de um espectrofotômetro incluem uma fonte de radiação, um monocromador, uma célula de amostra e um detector. Na espectrofotometria de duplo feixe, a luz passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de referência através de um divisor de feixe, e os feixes de luz que saem de cada um são comparados continuamente para se medir a absorvância. Para minimizar os erros na espectrofotometria, as amostras devem estar sem partículas, as cubetas devem estar limpas e posicionadas de uma maneira reprodutível no local da amostra. As medidas devem ser feitas no comprimento de onda de absorvância máxima. Os erros instrumentais tendem a ser minimizados se a absorvância cair na faixa $A \approx 0{,}4$—$0{,}9$.

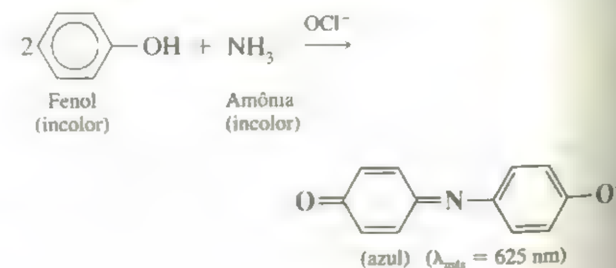
Quando uma molécula absorve luz, ela é promovida a um estado excitado do qual pode retornar ao estado fundamental por processos não-radioativos ou por fluorescência (emissão singlete → singlete) ou fosforescência (emissão triplete → singlete). Qualquer forma de luminescência é potencialmente útil para a análise quantitativa, porque a intensidade de emissão é proporcional à concentração da amostra em baixa concentração. Um espectro de excitação (um gráfico de intensidade de emissão versus comprimento de onda de excitação) é semelhante a um espectro de absorção (um gráfico de absorvância versus comprimento de onda). Um espectro de emissão (um gráfico de intensidade de emissão versus comprimento de onda de emissão) é observado em energia mais baixa do que o espectro de absorção e tende a ser a imagem refletida do espectro de absorção. Uma molécula que não é fluorescente pode ser analisada por sua ligação com um grupo fluorescente. A luz emitida a partir de uma reação química — quimiluminescência — também pode ser usada para a análise quantitativa.

Exercícios

19-A. **(a)** Qual o valor de absorvância que corresponde a 45,0% T?
(b) Se uma solução 0,0100 M apresenta 45,0% T em algum comprimento de onda, qual será a transmitância percentual para uma solução 0,0200 M da mesma substância?

19-B. **(a)** Uma solução $3{,}96 \times 10^{-4}$ M de um composto A apresentou uma absorvância de 0,624 a 238 nm numa cubeta de 1,000 cm; uma solução em branco contendo apenas o solvente teve uma absorvância de 0,029 no mesmo comprimento de onda. Encontre a absortividade molar do composto A.
(b) A absorvância de uma solução desconhecida do composto A no mesmo solvente e cubeta foi 0,375 a 238 nm. Encontre a concentração de A na solução desconhecida.
(c) Uma solução concentrada do composto A no mesmo solvente foi diluída a partir de um volume inicial de 2,00 mL para um volume final de 25,00 mL e a seguir teve uma absorvância de 0,733. Qual é a concentração de A na solução concentrada?

19-C. A amônia pode ser determinada espectrofotometricamente pela reação com fenol na presença de hipoclorito (OCl^-):



Uma amostra de 4,37 mg de proteína foi digerida quimicamente para converter o seu nitrogênio em amônia e, a seguir, diluída para 100,0 mL. A seguir, 10,0 mL da solução foram colocados num balão volumétrico de 50,0 mL e tratados com 5 mL de solução de fenol mais 2 mL de solução de hipoclorito de sódio. A amostra foi diluída para 50,0 mL, e a absorvância em 625 nm foi medida numa cubeta de 1,00 cm após 30 minutos. Para referência, foi preparada uma solução padrão a partir de 0,0100 g de NH_4Cl (PM 53,49) dissolvido em 1,00 L de água. Então 10,0 mL desse padrão foram colocados num balão volumétrico de 50,0 mL e analisados da mesma forma que a amostra desconhecida. Foi preparado um reagente em branco usando-se água destilada no lugar da amostra desconhecida.

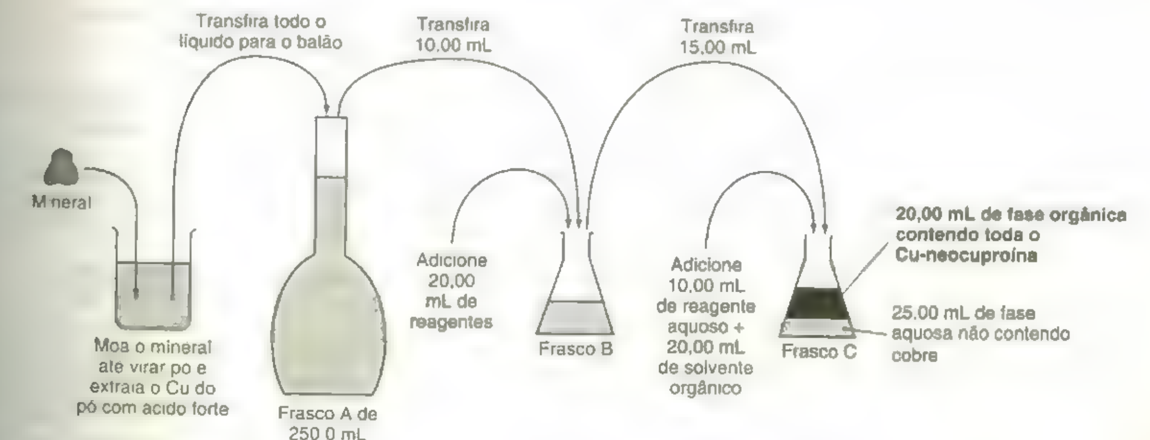
Amostra	Absorvância a 625 nm
Branco	0,140
Referência	0,308
Amostra desconhecida	0,592

(a) Calcule a absortividade molar do produto azul.
(b) Calcule a porcentagem em peso de nitrogênio presente na proteína.

19-D. O Cu^+ reage com a neocuproína para formar o complexo colorido (neocuproína)$_2Cu^+$, com máximo de absorção em 454 nm (Seção 19-4). A neocuproína é particularmente útil porque reage com poucos metais. O complexo de cobre é solúvel em 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), um solvente orgânico que não se dissolve apreciavelmente em água. Em outras palavras, quando se adiciona álcool isoamílico na água, forma-se uma mistura em duas camadas, com a fase mais densa, a água, no fundo. Se (neocuproína)$_2Cu^+$ estiver presente, praticamente todo esse composto irá para a fase orgânica. Para o objetivo deste problema, admita que o álcool isoamílico não se dissolve de nenhuma maneira na água e que todo o complexo colorido estará na fase orgânica. Suponha que se efetua o seguinte procedimento:

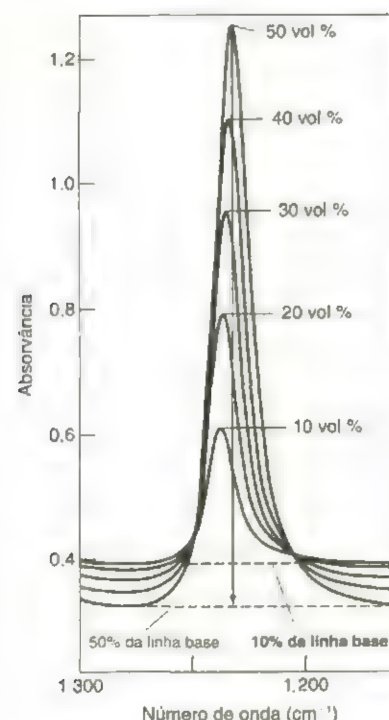
Etapa 1. Um mineral contendo cobre é pulverizado, e todos os metais são extraídos dele com ácido forte. A solução ácida é neutralizada com base e avolumada até 250,0 mL no frasco A.
Etapa 2. Em seguida, 10,00 mL da solução são transferidos para o frasco B e tratados com 10,00 mL de um agente redutor, para reduzir todo o cobre a Cu^+. Então, 10,00 mL de tampão são adicionados para levar o pH a um valor apropriado para a formação do complexo com a neocuproína.
Etapa 3. Depois disso, 15,00 mL dessa solução são retirados e colocados no frasco C. São adicionados ao frasco 10,00 mL de uma solução aquosa contendo neocuproína e 20,00 mL de álcool isoamílico. Após misturar bem e deixar as fases se separarem, toda a (neocuproína)$_2Cu^+$ está na fase orgânica.
Etapa 4. São retirados uns poucos mililitros da fase superior, e a absorvância a 454 nm é medida numa célula de 1,00 cm. É feito um branco pelo mesmo procedimento, que dá uma absorvância de 0,056.

(a) Suponha que o mineral contém 1,00 mg de Cu. Qual será a concentração de Cu (moles por litro) na fase do álcool isoamílico?
(b) Se a absortividade molar da (neocuproína)$_2Cu^+$ for $7{,}90 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$, qual será a absorvância observada? Lembre-se de que o branco feito pelo mesmo procedimento apresentou uma absorvância de 0,056.
(c) Um mineral é analisado e foi encontrada uma absorvância final de 0,874 (não-corrigida pelo branco). Quantos miligramas de Cu estão presentes nesse mineral?



19-E. A figura a seguir (página seguinte) mostra um pico de absorção infravermelho para soluções contendo 10–50% em volume de acetona ($(CH_3)_2C{=}O$) em água. A absorvância está plotada em função do *número de onda*, que é proporcional à freqüência de luz. A forma do espectro é um pouco diferente para cada mistura, que desloca a *linha-base* (linha tracejada) e a posição do pico de absorvância. A absorvância da linha-base é a absorvância do branco que deve ser subtraída de cada pico de absorvância para se obter a absorvância correta.

(a) Usando uma régua milimetrada, meça até próximo de 0,1 mm quantos mililitros correspondem a 0,8 unidade de absorvância (de 0,4 a 1,2) na ordenada (eixo y) do espectro.
(b) Meça a altura corrigida do pico correspondente a 50% em volume de acetona, usando a distância da linha-base marcada como "50%". Comparando sua medida em **(b)** com a de **(a)**, encontre a absorvância corrigida do pico de 50% vol. de acetona. Por exemplo, se 0,8 unidade de absorvância = 58,4 mm e a



Espectros de absorção infravermelho da acetona a 10–50% em vol. em água. A seta vertical mostra a absorvância corrigida da solução a 50% em vol. de acetona, que é obtida pela subtração da absorvância da linha base da absorvância do pico. [Espectros de A. Afran, *Am. Lab.*, February 1993, p. 40MMM.]

Problemas

Propriedades da Luz

19-1. Preencha os espaços em branco.
(a) Se você duplicar a freqüência da radiação eletromagnética, você ____ a energia.
(b) Se você dobrar o comprimento de onda, você ____ a energia.
(c) Se você dobrar o número de onda, você ____ a energia.

19-2. (a) Quanta energia (em quilojoules) é transportada por um mol de fótons de luz vermelha com $\lambda = 650$ nm?
(b) Quantos quilojoules são transportados por um mol de fótons de luz violeta com $\lambda = 400$ nm?

19-3. Calcule a freqüência (em hertz), o número de onda (em cm^{-1}) e a energia (em joules por fóton e joules por mol de fótons) de luz visível com um comprimento de onda de 562 nm.

19-4 Quais os processos moleculares que correspondem às energias dos fótons de microondas, infravermelho, visível e ultravioleta?

19-5. A característica da luz laranja produzida pelo sódio na chama é devido a uma emissão intensa chamada linha "D" do sódio. Esta "linha" é na verdade um dubleto, com comprimentos de onda (medidos no vácuo) de 589,15788 e 589,75537 nm. O índice de refração do ar em um comprimento de onda próximo a 589 nm é 1,0002926. Calcule a freqüência, o comprimento de onda e o número de onda de cada componente da linha "D", medida no ar.

altura do pico for 63,7 mm, então a absorvância corrigida é encontrada pela proporção

$$\frac{\text{altura do pico corrigida (mm)}}{\text{comprimento para 0,8 unidade de absorvância (mm)}} = \frac{\text{absorvância do pico corrigida}}{\text{0,8 unidade de absorvância}}$$

$$\frac{63{,}7\ \text{mm}}{58{,}4\ \text{mm}} = \frac{\text{absorvância do pico corrigida}}{\text{0,8 unidade de absorvância}} \Rightarrow$$

$$\text{absorvância corrigida do pico} = 0{,}873$$

(c) As linhas-base para a acetona 10% e 50% vol. estão mostradas na figura. Trace as linhas-base para o espectro da acetona 20, 30 e 40% em volume. Use o procedimento na parte **(b)** para encontrar a absorvância corrigida para as soluções 10–40% em volume.
(d) Faça uma curva de calibração mostrando a absorvância corrigida versus o volume percentual da acetona. (Esta curva não passa pela origem.)
(e) Encontre a equação da melhor reta pelos dados, usando o método dos mínimos quadrados.
(f) Encontre o volume percentual de acetona numa solução cuja absorvância corrigida é 0,611.
(g) *Propagação da incerteza.* Encontre a incerteza na inclinação e na interseção e o desvio padrão de y (s_y) para as linhas dos mínimos quadrados na parte **(e)**. Calcule a incerteza na resposta para **(f)**.

Absorção de Luz e Espectrofotômetro

19-6. Explique a diferença entre transmitância, absorvância e absortividade molar. Qual delas é proporcional à concentração?

19-7. O que é um espectro de absorção?

19-8. Por que um composto cuja absorção máxima visível está em 480 nm (azul-verde) parece ser vermelho?

19-9. Qual é a diferença entre um espectrofotômetro de feixe simples e um de feixe duplo? Quais são as vantagens do instrumento de feixe duplo?

19-10. Por que é mais exato medirem-se as absorvâncias na faixa $A = 0{,}4-0{,}9$?

19-11. A absorvância de uma solução $2{,}31 \times 10^{-5}$ M de um composto é de 0,822 num comprimento de onda de 266 nm numa célula de 1,00 cm. Calcule a absortividade molar em 266 nm.

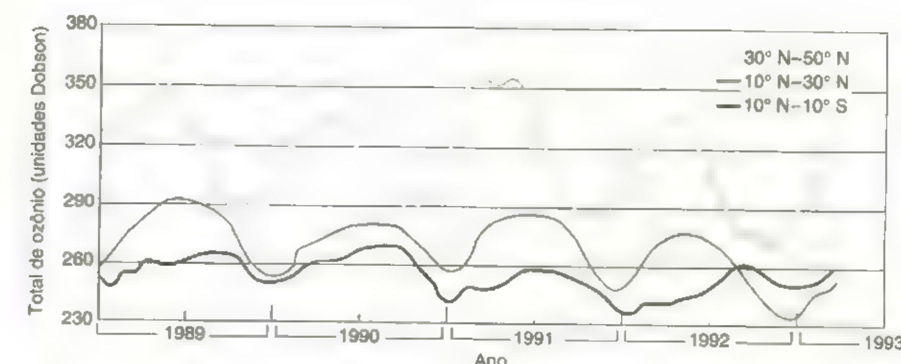
19-12. Qual a cor que você esperaria observar para uma solução do íon $Fe(ferrozina)_3^{4-}$, que tem um máximo de absorvância visível em 562 nm?

19-13. Quando eu era garoto, meu tio Wilbur me mostrou como ele analisou o teor de ferro na água de seu rancho de bananas. Foram acidificados 25,0 mL de uma amostra com ácido nítrico e tratados com KSCN em excesso para formar um complexo vermelho. (O KSCN sozinho é incolor.) A solução foi diluída para 100,0 mL e colocada numa célula de comprimento variável. Para efeito de comparação, 10,0 mL de uma amostra de referência de Fe^{3+} $6{,}80 \times 10^{-4}$ M foram tratados com HNO_3 em KSCN e diluídos a 50,0 mL. A referência foi colocada numa célula com caminho óptico de 1,00 cm. A amostra do lote apresentou a mesma absorvância da referência quando o caminho óptico da sua célula foi de 2,48 cm. Qual foi a concentração de ferro na água do rancho do meu tio Wilbur?

19-14. A *seção transversal de absorção* na ordenada do espectro de absorção do ozônio que aparece na abertura do capítulo é definida pela relação

$$\text{transmitância } (T) = e^{-n\sigma b}$$

onde n é o número de moléculas absorventes por centímetro cúbico, σ é o corte de absorção transversal (cm^2) e b é o caminho óptico (cm). O total de ozônio na atmosfera é aproximadamente 8×10^{18} moléculas acima de cada centímetro quadrado da superfície terrestre (da superfície até o topo da atmosfera). Se isso fosse comprimido numa camada de 1 cm de espessura, a concentração seria de 8×10^{18} moléculas/cm^3.
(a) Usando o espectro de ozônio do início do capítulo, estime a transmitância e a absorvância dessa amostra de 1 cm^3 a 325 e 300 nm.
(b) As queimaduras solares são causadas pela radiação na região de 295 a 310 nm. No meio desta região, a transmitância do ozônio atmosférico é 0,14. Calcule a seção transversal de absorção para $T = 0{,}14$, $n = 8 \times 10^{18}$ moléculas/cm^3 e $b = 1$ cm. Qual o aumento percentual da transmitância se a concentração de ozônio diminuir em 1% até $7{,}92 \times 10^{18}$ moléculas/cm^3?
(c) O ozônio atmosférico é medido em *unidades Dobson*, em que uma unidade é equivalente a $2{,}69 \times 10^{16}$ moléculas de O_3 acima de cada centímetro quadrado da superfície terrestre. (Uma unidade Dobson é definida como a espessura [em centenas de um milímetro] que a coluna de ozônio deveria ocupar se ela estivesse comprimida para 1 atm de pressão a 0°C.) O gráfico a seguir mostra as variações na concentração de ozônio em função da latitude e da estação do ano. Usando uma seção transversal de absorção de $2{,}5 \times 10^{-19}$ cm^2, calcule a transmitância no inverno e no verão a 30°–50° N de latitude, na qual o ozônio varia entre 290 e 350 unidades Dobson. Em quanto, percentualmente, a transmitância ultravioleta é maior no inverno do que no verão?



Variação no ozônio atmosférico em latitudes diferentes. [De P. S. Zurer, *Chem. Eng. News*, 24 May 1993, p. 8.]

Lei de Beer na Análise Química

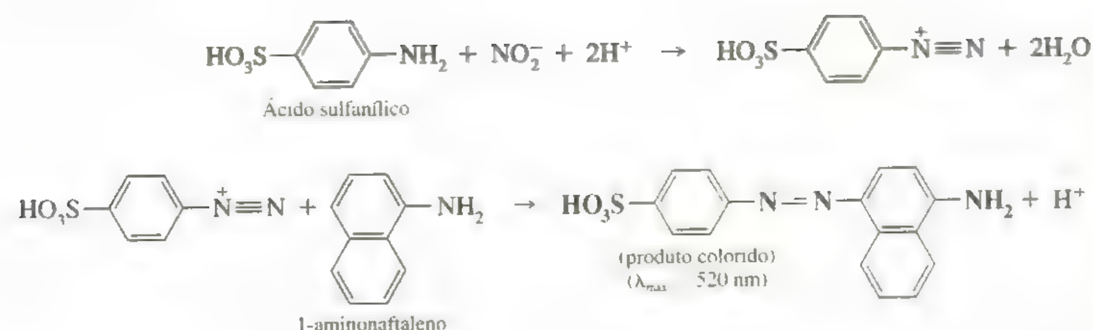
19-15. Qual é o objetivo da neocuproína na análise de ferro no soro?

19-16. Um composto com peso molecular de 292,16 foi dissolvido em um balão volumétrico de 5 mL. Foi retirada uma alíquota de 1,00 mL, colocada num balão volumétrico de 10,0 mL e diluída até a marca. A absorvância a 340 nm foi de 0,427 numa cubeta de 1,000 cm. A absortividade molar para esse composto em 340 nm é $\epsilon_{340} = 6.130\ M^{-1}\ cm^{-1}$.
(a) Calcule a concentração do composto na cubeta.
(b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?
(c) Quantos miligramas de composto foram usados para se fazer 5 mL de solução?

19-17. Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada numa célula de 10 cm, a absorvância será 10 vezes maior do que a absorvância numa célula de 1 cm. A absorvância da solução do reagente em branco também aumentará em um fator de 10?

19-18. Você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto (I^-) nos lençóis-d'água. O procedimento é oxidar o I^- a I_2 e converter o I_2 num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em solvente orgânico tolueno.
(a) Uma solução $3{,}15 \times 10^{-6}$ M do complexo colorido apresentou uma absorvância de 0,267 a 635 nm em uma cubeta de 1,000 cm. Uma solução em branco feita de água destilada no lugar do lençol-d'água teve absorvância de 0,019. Encontre a absortividade molar do complexo colorido.
(b) A absorvância de uma solução desconhecida preparada do lençol-d'água foi de 0,175. Encontre a concentração da solução desconhecida.

19-19. O íon nitrito, NO_2^-, é usado como conservante no bacon e em outros alimentos. Ele é objeto de controvérsia porque é um carcinogênico em potencial. Uma determinação espectrofotométrica de NO_2^- faz uso das seguintes reações:



Aqui está um procedimento abreviado para a determinação:

Etapa 1. Para 50,00 mL de solução desconhecida contendo nitrito é adicionado 1,00 mL de solução de ácido sulfanílico.
Etapa 2. Após 10 minutos, são adicionados 2,00 mL de solução de 1-aminonaftaleno e 1,00 mL de tampão.
Etapa 3. Após 15 minutos, a absorvância é lida a 520 nm numa célula de 5,00 cm.

Foram analisadas as seguintes soluções:

A. 50,00 mL de extrato de comida conhecida por não conter nitrito (ou seja, uma quantidade desprezível); absorvância final = 0,153.
B. 50,0 mL de extrato de comida suspeito de conter nitrito; absorvância final = 0,622.
C. O mesmo que B, mas com 10,0 μL de $NaNO_2$ $7{,}50 \times 10^{-3}$ M adicionado a 50,0 mL de amostra; absorvância final = 0,967.

(a) Calcule a absortividade molar, ϵ, do produto colorido. Lembre-se de que foi usada uma célula de 5,00 cm.
(b) Quantos microgramas de NO_2^- estavam presentes em 50,0 mL de extrato de comida?

19-20. *Tubos detectores disponíveis para análise de água.* O tubo capilar mostrado na figura a seguir está preenchido com partículas de vidro poroso impregnadas com um reagente colorimétrico que reage com o constituinte desejado. Por exemplo, para medir Al^{3+} num fluxo de água residual, o vidro contém o reagente Vermelho de Alizarina S, que forma um complexo vermelho com o Al^{3+}. Quando o tubo é mergulhado dentro da água, o líquido é levado pela ação capilar. O líquido se move da esquerda para a direita no diagrama, e a frente da cor formada fica atrás da frente do líquido que corre. Se um volume fixo de líquido passar pelo tubo, *a extensão da região colorida é proporcional à concentração de* Al^{3+}. Explique por que isso é assim. (Sensores semelhantes são usados para detectar gases venenosos como a fosfina, PH_3, no ar.)

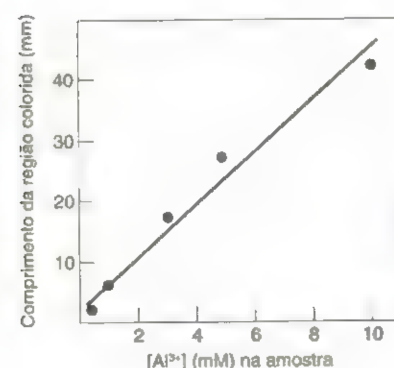
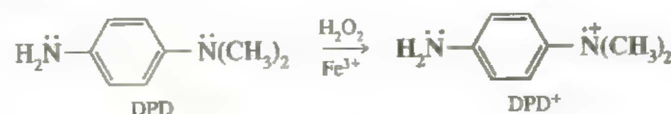
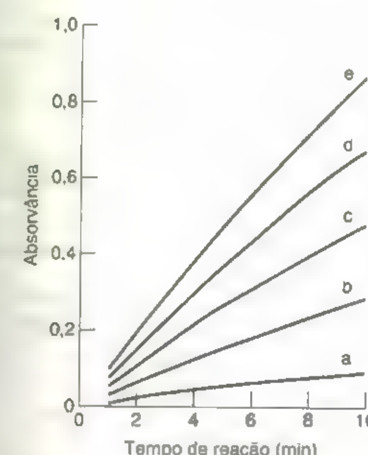


Gráfico de calibração para o Al^{3+} analisado com um tubo contendo Vermelho de Alizarina S. [De I. Kuselman, B. I. Kuyavskaya, and O. Lev, *Anal. Chim. Acta* **1992**, *256*, 65.]

19-21. *Método cinético para a determinação-traço de ferro.* Análises espectrofotométricas sensíveis são baseadas na capacidade de traços do constituinte catalisarem uma reação de uma espécie presente em concentração muito maior que a do constituinte em análise. Um exemplo é a catálise de Fe^{3+} da oxidação do *N,N*-dimetil-*p*-fenilenodiamino (DPD) pela H_2O_2.



O reagente DPD não possui absorvância visível, mas o produto tem absorvância máxima em 514 nm. O procedimento analítico é o seguinte: adiciona-se a um balão de 25 mL um volume medido de amostra desconhecida contendo Fe^{3+}. Após a adição de 1 mL de tampão acetato (pH 5,7, tratado para remover impurezas de Fe^{3+}) e 1 mL de solução 3,5% de H_2O_2, a solução é diluída até a marca. A solução é mantida a 25,0 ± 0,1°C. No tempo $t = 0$, adiciona-se 1,00 mL de solução 0,024 M de DPD (também tratado para remover Fe^{3+}). Após uma rápida mistura, uma porção da solução é transferida para uma célula espectrofotométrica mantida a 25,0°C. A absorvância em 514 nm é registrada em $t = 10{,}0$ minutos. As concentrações de todos os reagentes são essencialmente constantes por todo o período de 10 minutos. A aparência do produto é uma função linear do tempo e da concentração de Fe^{3+}, como está mostrado a seguir.



Absorvância versus tempo para diferentes concentrações de Fe^{3+} (ng/mL) em 26,00 mL de soluções de reação: (*a*) 0, (*b*) 0,40, (*c*) 0,80, (*d*) 1,20, (*e*) 1,60. [De K. Hirayama and N. Unohara, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2573.]

(a) A partir do gráfico, encontre as constantes k e b na equação $A_t = k[Fe^{3+}] + b$, onde A_t é a absorvância no tempo t, $[Fe^{3+}]$ é a concentração de Fe^{3+} em nanogramas por mililitro e b é o valor do reagente em branco para um solução sem nenhuma adição deliberada de Fe^{3+}. Use $t = 10$ minutos.
(b) O procedimento analítico foi efetuado, começando com 5,00 mL de amostra desconhecida. A absorvância em 10 minutos foi 0,515. Encontre a concentração de Fe^{3+} na amostra desconhecida, expressa em ng/mL e em mol/L.

Luminescência

19-22. No formaldeído, a transição $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ ocorre a 397 nm, e a transição $n \rightarrow \pi^*(S_1)$, a 355 nm. Qual a diferença em energia (kJ/mol) entre os estados S_1 e T_1? Essa diferença se deve aos spins eletrônicos diferentes nos dois estados.

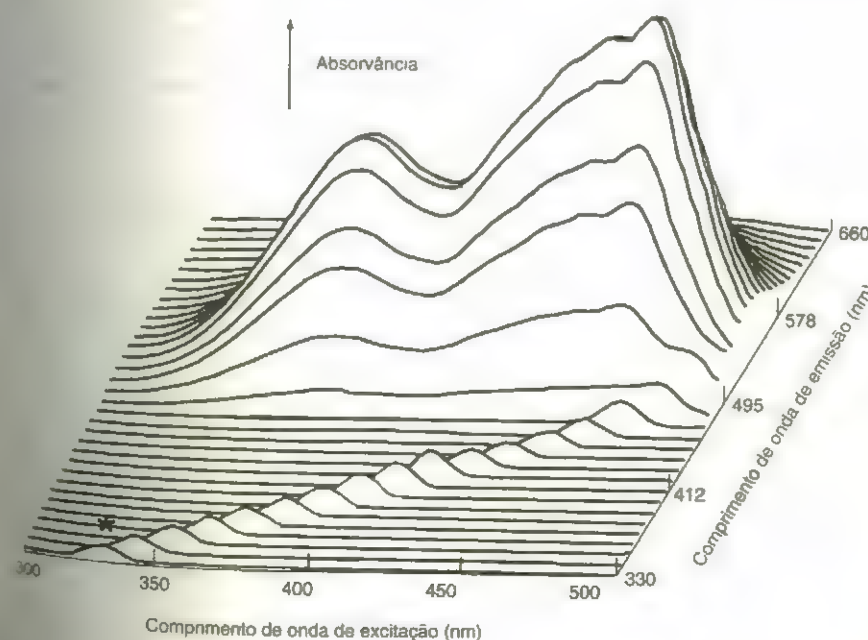
19-23. Qual é a diferença entre fluorescência e fosforescência?

19-24. Qual é a diferença entre luminescência e quimiluminescência?

19-25. Considere uma molécula que pode fluorescer do estado S_1 e fosforescer do estado T_1. A fluorescência ou a fosforescência ocorrem em comprimentos de onda maiores? Faça um esquema mostrando a absorção, a fluorescência e a fosforescência num espectro simples.

19-26. Qual é a diferença entre um espectro de excitação de fluorescência e um espectro de emissão de fluorescência? Qual deles se assemelha a um espectro de absorção?

19-27. Você precisa de cerca de 2 mg/dia de riboflavina, uma vitamina solúvel em água, altamente fluorescente. A riboflavina é estável ao calor mas se decompõe na presença de luz, razão de o leite não dever ser deixado sob luz solar. A partir do espectro de fluorescência da riboflavina mostrado a seguir, esboce o espectro de absorção da riboflavina. Esboce o espectro de emissão para um comprimento de onda de excitação de 400 nm.



Espectros de fluorescência bidimensionais da riboflavina. Para cada traço, o comprimento de onda de excitação varia e o comprimento de onda de emissão é mantido constante. O pequeno pico indicado por um asterisco nos menores espectros é um artefato que ocorre quando $\lambda_{excitação} = \lambda_{emissão}$. [De R. E. Utecht, *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 673.]

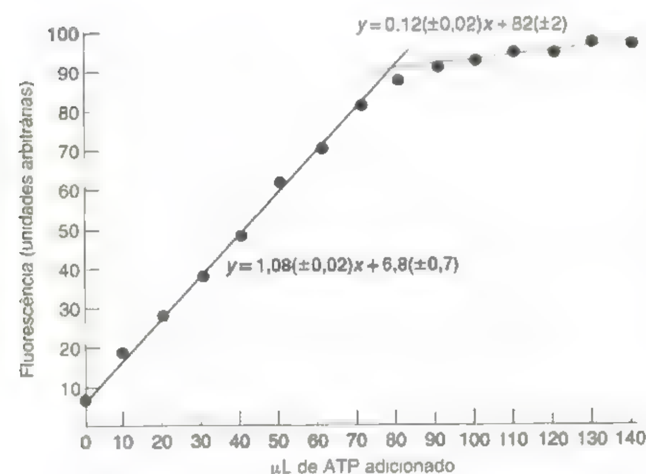
19-28. Durante o episódio da maré vermelha, o mar tornou-se vermelho e começou a ocorrer uma mortandade de peixes. A quimiluminescência pode ser usada para se detectarem os estágios iniciais da maré vermelha causada pelo plâncton *Chattonella marina*, que secreta o íon superóxido (O_2^-). O processo usa uma célula de efusão com uma câmara de mistura em espiral para combinar água do mar desconhecida com uma molécula de sonda quimiluminescente designada MCLA em pH 9,7.

Quando o O_2^- reage com o MCLA, o produto emite luz que é detectada com um tubo fotomultiplicador. A tabela a seguir mostra o sinal do detector em função das concentrações conhecidas da *Chattonella marina* na água do mar. Prepare uma curva de calibração e encontre a concentração de *Chattonella marina* na amostra de água do mar que produz no detector um sinal de 15,9 unidades.

Células/mL em água do mar	Sinal do detector (unidades arbitrárias)	Células/mL em água do mar	Sinal do detector (unidades arbitrárias)
188	2,2	2.336	16,5
376	4,6	3.087	20,6
738	6,0	3.973	26,6
1.154	9,1	4.913	31,5
1.544	11,6		

Juntando as Peças

19-29. *Titulação fluorescente.* A coenzima $NADP^+$ pode ser analisada por uma titulação na qual ela é convertida ao produto fluorescente NADPH pela ação da adenosina trifosfato (ATP) mais várias enzimas. Uma curva de titulação hipotética é apresentada a seguir. Nessa titulação, a intensidade fluorescente está



plotada versus os microlitros adicionados de ATP. Os oito primeiros pontos estão numa reta, e os pontos de 90 a 140 μL estão numa segunda reta. As incertezas na inclinação e na interseção dessas retas são um desvio padrão, como determinou o método dos mínimos quadrados. O ponto final da titulação fica na interseção das duas retas. Usando as equações das duas retas, *determine o volume de ATP (em microlitros) no ponto de equivalência*. Além disso, use os desvios padrões das inclinações e das interseções para *estimar o desvio padrão do volume de ATP no ponto de equivalência*. Expresse sua resposta (μL ± desvio padrão) com um número apropriado de algarismos significativos.

19-30. *Medindo o calor de vaporização por espectrofotometria.* A pressão de vapor de um líquido aumenta com a temperatura de acordo com a equação aproximada:

$$\ln P_{vapor} = -\frac{\Delta H_{vapor}}{RT} + \text{constante}$$

onde ΔH_{vap} é o calor de vaporização (necessário para evaporar 1 mol de líquido) e T é kelvin. Numa faixa limitada de temperatura, ΔH_{vap} é independente da temperatura. A absorvância de um gás é proporcional à sua pressão: $A = kP_{vapor}$, onde k é um constante que é quase independente da temperatura acima de uma faixa limitada de temperatura. A absorvância do vapor de tolueno como uma função da temperatura está mostrada na tabela que se segue.
(a) A partir do gráfico de ln A versus $1/T$, encontre o calor de vaporização do tolueno. Quais são as unidades de ΔH_{vap}?
(b) A pressão de vapor do tolueno é 40,0 torr a 31,8°C. Encontre a absortividade molar uma vez que as medidas relacionadas na tabela foram feitas em uma célula de 1,00 cm.

Temperatura (K)	Absorvância em 259,4 nm
307,7	0,473
306,7	0,460
303,0	0,366
299,3	0,313
298,9	0,298
293,8	0,227

Dados de G. Marin-Puga, M. Guzman L., and F. Hevia, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 91.

Notas e Referências

1. O. B. Toon and R. P. Turco, "Polar Stratospheric Clouds and Ozone Depletion," *Scientific American*, June 1991; R. S. Stolarski, "The Antartic Ozone Hole," *Scientific American*, January 1988. O prêmio Nobel de Química de 1995 foi compartilhado por Paul Crutzen, Mario Molina e F. Sherwood Rowland por "seus trabalhos em química atmosférica, particularmente em relação à formação e decomposição do ozônio". Suas dissertações dos prêmios Nobel podem ser encontradas em *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1759, 1778, 1787

2. Para um exercício de sala de aula realmente agradável para "calcular" a lei de Beer, veja R. W. Ricci, M. A. Ditzler, and L. P. Nestor, *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 983.

3. D. H. Alman and F. W. Billmeyer, Jr., *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 166. Para outra abordagem à espectroscopia em salas de aula, veja F. H. Juergens, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 266, 1006.

4. Para a lei de Beer, "monocromático" significa que a largura da banda de luz deve ser substancialmente menor do que a largura da banda de absorção no espectro do cromóforo [W. E. Wentworth, *J. Chem. Ed.* **1966**, *43*, 262.]

5. D. C. Harris, *J. Chem. Ed.* **1978**, *55*, 539.

6. J. R. Duffy and J. Gaudin, *Clin. Biochem.* **1977**, *10*, 122.

7. Uma descrição pictórica da dinâmica das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do formaldeído são dadas por G. Henderson, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 392.

8. J. W. Bozzelli, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 787; G. L. Goe, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 412; E. M. Schulman, *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 522; F. B. Bramwell and M. L. Spinner, *J. Chem. Ed.* **1977**, *54*, 167; S. Roalstad, C. Rue, C. B. LeMaster, and C. Lasko, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 853.

9. S. Nie, D. T. Chiu, and R. N. Zare, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2849; Y.-H. Lee, R. G. Maus, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4142.

10. Para uma demonstração com a riboflavina, veja D. S. Chatellier and H. B. White III, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 814.

11. E. R. Menzel, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 557A.

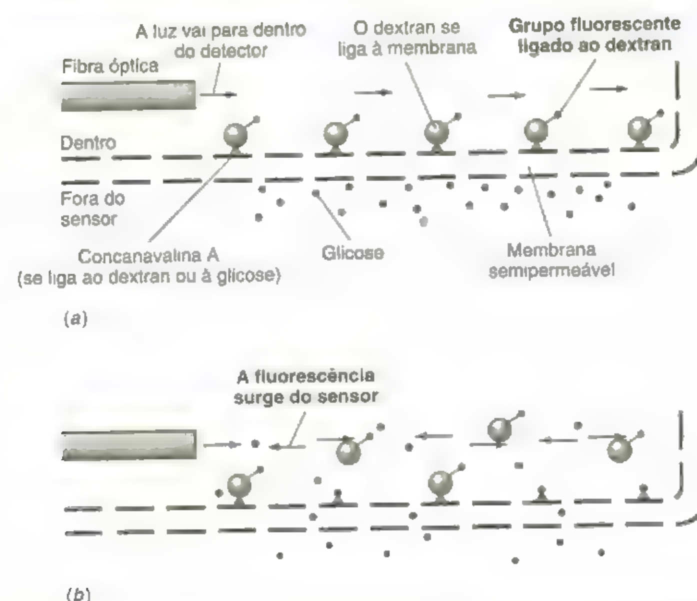
12. R. Rizzuto, A. W. M. Simpson, M. Brini, and T. Pozzan, *Nature* **1992**, *358*, 325.

13. K. Kikuchi, T. Nagano, H. Hayakawa, Y. Hirata, and M. Hirobe, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1794. O NO_2 também pode ser medido por uma reação quimiluminescente com o luminol: G. E. Collins and S. L. Rose-Pehrsson, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2224. Para um relatório sobre a quimiluminescência na análise química, veja M. L. Grayeski, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1243A.

Um Sensor de Glicose de Fibra Óptica



Biossensor de glicose. [De J. S. Schultz, *Scientific American*, August 1991.]



O sensor da fotografia mede a concentração de glicose dentro da veia de um paciente. A parede do sensor é uma *membrana semipermeável*, por onde moléculas pequenas como a glicose podem se difundir, mas as moléculas maiores não podem (veja a Demonstração 27-1). A proteína concanavalina A, ligada à parede interna da membrana, se liga a moléculas minúsculas de açúcares tais como a glicose, ou a moléculas maiores, como a molécula polimérica dextran. A concanavalina é saturada inicialmente com dextran, sendo ligada covalentemente a um cromóforo fluorescente. Quando introduzida na veia, a glicose se difunde do sangue para dentro do sensor, liberando dextran da concanavalina. Quanto maior a concentração de glicose existente no sangue, maior a quantidade de glicose ligada à concanavalina e mais dextran será liberado. Entretanto, o dextran é muito grande para se difundir para fora da membrana.

Uma fibra óptica conectada a um laser direciona um feixe fino de luz pelo centro do sensor. Quando todo o dextran estiver ligado à membrana, nenhum dos cromóforos fluorescentes está no caminho da luz, logo, não ocorre fluorescência. Quando o dextran ligado é substituído pela glicose do fluxo sangüíneo, ele se difunde para dentro do feixe luminoso e fluoresce. A mesma fibra óptica que trouxe a luz laser para dentro do sensor transporta a fluorescência para um detector. A intensidade da fluorescência é proporcional à concentração de glicose no sangue do paciente.

CAPÍTULO 20

Aplicações da Espectrofotometria

O Capítulo 19 mostrou como a lei de Beer — a proporcionalidade entre a absorvância e a concentração — permite que meçamos as concentrações químicas. Aprendemos também sobre processos físicos fundamentais que ocorrem quando uma molécula absorve um fóton. O Capítulo 20 descreve as aplicações da absorção e da emissão de luz em química analítica. Uma outra aplicação importante — as titulações espectrofotométricas — foi mostrada na Seção 7-3.

20-1 Análise de uma Mistura

Quando existe mais de uma espécie absorvente em uma solução, o espectrofotômetro vê a soma das absorvâncias de todas as espécies. Nosso instrumento não pode distinguir qual a fração de absorvância que surge de cada molécula diferente. Contudo, se espécies diferentes possuem absortividades diferentes em comprimentos de onda diferentes e se soubermos quais os espectros que se assemelham aos dos componentes puros, podemos desmontar matematicamente o espectro da mistura nos espectros de seus componentes. Por exemplo, na química ácido-base, tal procedimento nos permite medir as concentrações das formas ácidas e básicas de um indicador. A utilização dessa informação com a equação de Henderson-Hasselbalch (10-16) proporciona uma medida precisa do pH por espectrofotometria.[1]

O fator preponderante que nos permite analisar misturas é que em cada comprimento de onda *a absorvância de uma solução (contendo espécies X, Y, Z...) é a soma das absorvâncias de cada espécie*:

Absorvância de uma mistura: $$A = \epsilon_X b[X] + \epsilon_Y b[Y] + \epsilon_Z b[Z] + \cdots \quad (20\text{-}1)$$

onde ϵ é a absortividade molar de cada espécie no comprimento de onda em questão e b é o comprimento da célula (Fig. 19-4).

Para uma mistura de compostos X e Y, dois casos são distinguíveis. Na Fig. 20-1a, as bandas de absorção de X puro e de Y puro se superpõem significativamente em toda parte. Este caso é tratado melhor por um procedimento gráfico que usa medidas em diversos comprimentos de onda. Na Fig. 20-1b, as bandas de X e de Y possuem uma superposição relativamente pequena em algumas regiões. Analisamos esse caso escolhendo o comprimento de onda λ', onde X tem a contribuição principal, e o comprimento de onda λ'', onde Y tem a contribuição principal.[2]

O que Fazer Quando os Espectros se Superpõem

Vamos aplicar a Eq. 20-1 para a análise de uma mistura desconhecida de H_2O_2 com complexos de Ti(IV) e V(V) em solução de H_2SO_4 na Fig. 20-2. A figura também mostra os espectros dos padrões de Ti(IV) 1,32 mM e de V(V) 1,89 mM.

A absorvância da mistura (A_m) em qualquer comprimento de onda escolhido é

$$A_m = \epsilon_X b[X] + \epsilon_Y b[Y] \quad (20\text{-}2)$$

onde X e Y referem-se ao Ti(IV) e a V(V), respectivamente. Se for preparada uma solução padrão das espécies X com concentração $[X]_s$, sua absorvância será

$$A_{X_s} = \epsilon_X b[X]_s \quad (20\text{-}3)$$

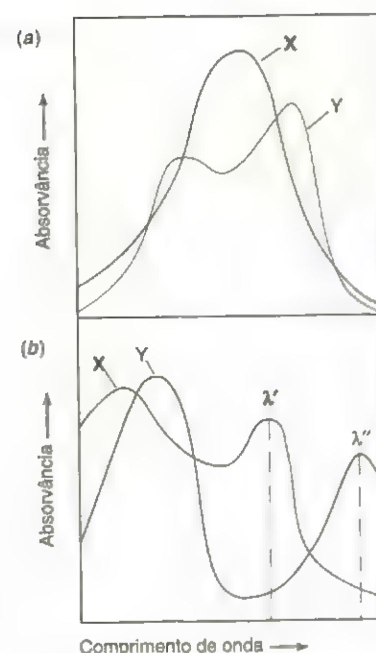


Fig. 20-1 Dois casos de análise de uma mistura. (*a*) Existe uma superposição significativa entre os espectros dos dois componentes puros em todas as regiões. (*b*) Existem regiões nas quais cada componente apresenta a contribuição principal.

Semelhantemente, uma solução padrão das espécies Y com concentração $[Y]_s$ terá a absorvância

$$A_{Y_s} = \epsilon_Y b[Y]_s \quad (20\text{-}4)$$

Resolvendo as Eqs. 20-3 e 20-4 para ϵ_X e ϵ_Y, substituindo essas expressões dentro da Eq. 20-2 e fazendo um pequeno cálculo algébrico, temos

Análise de uma mistura quando o espectro se superpõe:

$$\frac{A_m}{A_{X_s}} = \underbrace{\frac{[Y]}{[Y]_s}}_{\text{Inclinação}}\left(\frac{A_{Y_s}}{A_{X_s}}\right) + \underbrace{\frac{[X]}{[X]_s}}_{\text{Interseção}} \quad (20\text{-}5)$$

Um gráfico de A_m/A_{X_s} versus A_{Y_s}/A_{X_s} (todos os quais foram medidos por nós) em vários comprimentos de onda tem uma inclinação de $[Y]/[Y]_s$ e uma interseção de $[X]/[X]_s$. Como conhecemos as concentrações $[X]_s$ e $[Y]_s$, podemos encontrar as concentrações [X] e [Y] na mistura desconhecida.

A Tabela 20-1 contém valores experimentais das absorvâncias do espectro da Fig. 20-2. A Fig. 20-3 mostra um gráfico de A_m/A_{X_s} versus A_{Y_s}/A_{X_s}. A reta pelo método dos mínimos quadrados através dos pontos é

$$\frac{A_m}{A_{X_s}} = (0{,}607)\frac{A_{Y_s}}{A_{X_s}} + 0{,}499$$

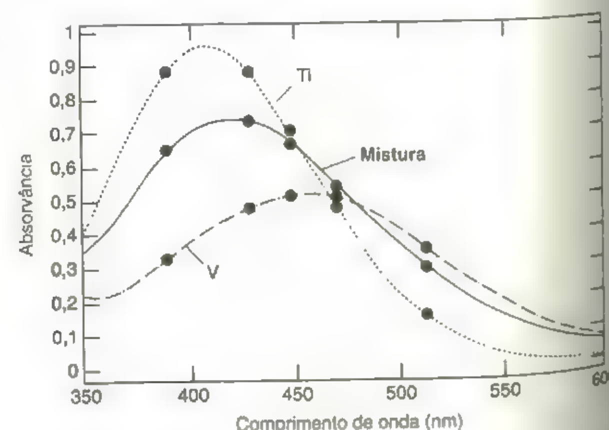


Fig. 20-2 Espectro visível das soluções 1,32 mM de Ti(IV), 1,89 mM de V(V) e de uma mistura desconhecida contendo ambos os íons. Todas as soluções contêm H_2O_2 0,5% em peso e H_2SO_4 ~0,01 M. Os valores de absorvância dos pontos apresentados nas linhas pontilhadas estão listados na Tabela 20-1. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch, and P. Tarín, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 178.]

Tabela 20-1 Valores e razões de absorvância para as Figuras 20-2 e 20-3

Comprimento de onda (nm)	A_{X_s} padrão de titânio	A_{Y_s} padrão de vanádio	A_m mistura	A_m/A_{X_s}	A_{Y_s}/A_{X_s}
390	0,895	0,326	0,651	$0{,}727_3$	$0{,}364_2$
430	0,884	0,497	0,743	$0{,}840_5$	$0{,}562_2$
450	0,694	0,528	0,665	$0{,}958_2$	$0{,}760_8$
470	0,481	0,512	0,547	$1{,}137_2$	$1{,}064_4$
510	0,173	0,374	0,314	$1{,}815_0$	$2{,}161_8$

FONTE: M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch, and P. Tarín, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 178.

a partir da qual podemos dizer

$$\text{inclinação} = 0{,}607 = [Y]/[Y]_s$$
$$\Rightarrow [Y] = [V(V)] = (0{,}607)(1{,}89\ mM) = 1{,}15\ mM$$
$$\text{interseção} = 0{,}499 = [X]/[X]_s$$
$$\Rightarrow [X] = [Ti(IV)] = (0{,}499)(1{,}32\ mM) = 0{,}659\ mM$$

Utilizamos as absorvâncias em vários comprimentos de onda para decompor o espectro da mistura nos seus dois componentes. Os melhores comprimentos de onda para serem utilizados são aqueles onde os dois espectros individuais diferem na forma o máximo possível um do outro e onde os erros na absorvância da mistura são mínimos.

O que Fazer Quando os Espectros Estão Bem Resolvidos

Agora aplicamos a Eq. 20-1 para uma mistura de dois componentes cujos espectros individuais não se superpõem, como na Fig. 20-1b. Suponha que a espécie X tem uma absorvância máxima no comprimento de onda λ' que é razoavelmente bem separada da absorvância máxima da espécie Y no comprimento de onda λ''. A absorvância em qualquer comprimento de onda é a soma das absorvâncias de cada componente nesse comprimento de onda. Para a absorvância nos comprimentos de onda λ' e λ'', podemos escrever

$$A' = \epsilon'_X b[X] + \epsilon'_Y b[Y] \qquad A'' = \epsilon''_X b[X] + \epsilon''_Y b[Y] \quad (20\text{-}6)$$

onde os valores de ε se aplicam a cada espécie em cada comprimento de onda. As absortividades de X e de Y em cada comprimento de onda devem ser medidas em experimentos separados.

Podemos resolver as duas Eqs. 20-6 para as duas concentrações [X] e [Y] desconhecidas. O resultado é

Análise de uma mistura quando os espectros estão resolvidos:

$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} A' & \epsilon'_Y b \\ A'' & \epsilon''_Y b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon'_X b & \epsilon'_Y b \\ \epsilon''_X b & \epsilon''_Y b \end{vmatrix}} \qquad [Y] = \frac{\begin{vmatrix} \epsilon'_X b & A' \\ \epsilon''_X b & A'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon'_X b & \epsilon'_Y b \\ \epsilon''_X b & \epsilon''_Y b \end{vmatrix}} \quad (20\text{-}7)$$

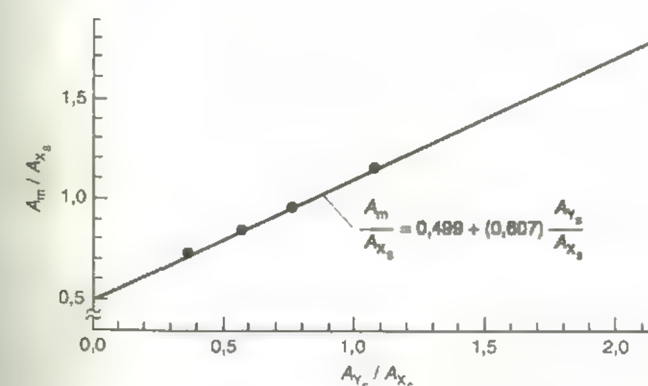


Fig. 20-3 Gráfico de A_m/A_{X_s} versus A_{Y_s}/A_{X_s}, usando dados da Tabela 20-1.

Nas Eqs. 20-7, cada símbolo $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ é um *determinante*. Trata-se de uma forma abreviada de se escrever o produto $a \times d$ menos o produto $b \times c$. Assim, o determinante $\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}$ significa $1 \times 4 - 2 \times 3 = -2$.

Para analisar a mistura dos dois compostos nesse caso, é necessário medir as absorvâncias em dois comprimentos de onda e conhecer ϵ de cada composto em cada comprimento de onda. Da mesma maneira, uma mistura de n componentes pode ser analisada fazendo-se n medidas de absorvância em n comprimentos de onda. O Problema 20-6 apresenta um modelo conveniente para a solução de equações simultâneas.

EXEMPLO Análise de uma Mistura, Utilizando as Eqs. 20-7

As absortividades molares dos compostos X e Y foram medidas com amostras puras de cada um.

Uma mistura dos compostos X e Y numa célula de 1,000 cm apresentou uma absorvância de 0,957 em 272 nm e de 0,559 em 327 nm. Encontre as concentrações de X e de Y na mistura.

	ϵ (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	X	Y
272	16.440	3.870
327	3.990	6.420

SOLUÇÃO Utilizando as Eqs. 20-7 e fixando $b = 1{,}000$, encontramos

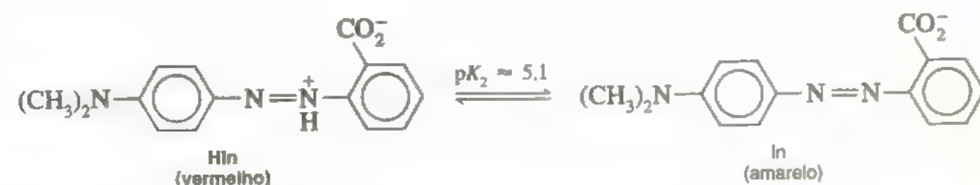
$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} 0{,}957 & 3.870 \\ 0{,}559 & 6.420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16.400 & 3.870 \\ 3.990 & 6.420 \end{vmatrix}} = \frac{(0.957)(6.420) - (3.870)(0{,}559)}{(16.400)(6.420) - (3.870)(3.990)} = 4.43 \times 10^{-5}\ M$$

$$[Y] = \frac{\begin{vmatrix} 16.400 & 0{,}957 \\ 3.990 & 0{,}559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16.400 & 3.870 \\ 3.990 & 6.420 \end{vmatrix}} = 5{,}95 \times 10^{-5}\ M$$

Pontos Isosbésticos

Freqüentemente, uma espécie absorvente, X, é convertida em uma outra espécie absorvente, Y, durante o curso de uma reação química. Essa transformação leva a um comportamento característico e muito óbvio, mostrado na Fig. 20-4. Se os espectros de X puro e de Y puro cruzam um com o outro em algum comprimento de onda, então todos os espectros gravados durante essa reação química cruzarão no mesmo ponto, chamado de **ponto isosbéstico**. *A observação de um ponto isosbéstico durante uma reação química é uma boa prova de que apenas as duas espécies principais estão presentes.*[3]

Considere o vermelho de metila, que é um indicador que muda entre o vermelho (HIn) e o amarelo (In^-) próximo a pH 5,1:



Como os espectros de HIn e de In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm, todos os espectros na Fig. 20-4 se cruzam nesse ponto. (Se os espectros de HIn e de In^- se cruzarem em vários pontos, cada um deverá ser o ponto isosbéstico.)

Para ver por que existe um ponto isosbéstico, escrevemos uma equação para a absorvância da solução em 465 nm

$$A^{465} = \epsilon^{465}_{HIn} b[HIn] + \epsilon^{465}_{In^-} b[In^-] \qquad (20\text{-}8)$$

Porém, como os espectros do HIn puro e do In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm, ϵ^{465}_{HIn} deve ser igual a $\epsilon^{465}_{In^-}$. Considerando que $\epsilon^{465}_{HIn} = \epsilon^{465}_{In^-} = \epsilon^{465}$, podemos decompor a Eq. 20-8 em fatores:

$$A^{465} = \epsilon^{465}\, b([HIn] + [In^-]) \qquad (20\text{-}9)$$

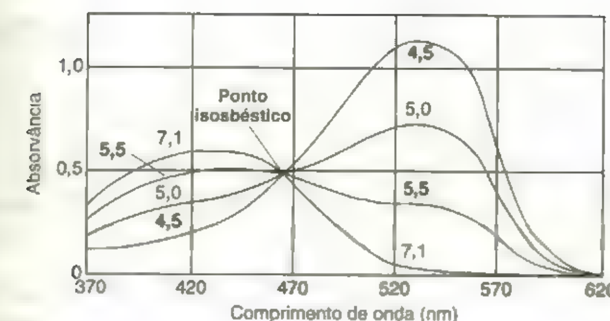


Fig. 20-4 Espectro de absorção de uma solução $3{,}7 \times 10^{-4}$ M de vermelho de metila em função do pH entre pH 4,5 e 7,1. [De E. J. King, *Acid-Base Equilibria* (Oxford: Pergamon Press, 1965).]

Na Fig. 20-4, todas as soluções contêm a mesma concentração total de vermelho de metila (= [HIn] + [In^-]). Apenas o pH varia. Portanto, a soma das concentrações na Eq. 20-9 é constante, e A^{465} é constante.

Um ponto isosbéstico ocorre quando $\epsilon_X = \epsilon_Y$ e [X] + [Y] é constante.

20-2 Medindo uma Constante de Equilíbrio: O Diagrama de Scatchard

Para medir uma constante de equilíbrio, devemos medir as concentrações (na verdade, as atividades)* das espécies envolvidas no equilíbrio. Esta seção mostra como a espectrofotometria pode ser usada para esse objetivo.[4]

Examinemos o equilíbrio em que as espécies P e X reagem para formar PX.



$$P + X \rightleftharpoons PX \qquad (20\text{-}10)$$

Desprezando os coeficientes de atividade, podemos escrever

$$K = \frac{[PX]}{[P][X]} \qquad (20\text{-}11)$$

Considere uma série de soluções nas quais são adicionados incrementos de X a uma quantidade constante de P. Chamando a concentração total de P (na forma P ou PX) de P_0, podemos escrever

$$[P] = P_0 - [PX]^{**} \qquad (20\text{-}12)$$

Agora a expressão de equilíbrio, a Eq. 20-11, pode ser rearrumada como se segue:

$$\frac{[PX]}{[X]} = K[P] = K(P_0 - [PX]) \qquad (20\text{-}13)$$

Um gráfico de [PX]/[X] versus [PX] terá uma inclinação de $-K$ e é chamado de **diagrama de Scatchard**.[5] Ele é muito utilizado para medir as constantes de equilíbrio, especialmente em bioquímica.

Se conhecermos [PX], podemos encontrar [X] por meio do balanço de massa

$$X_0 = [X\ total] = [PX] + [X]$$

Para medir [PX], devemos utilizar a absorvância espectrofotométrica. Suponha que P e PX possuam, cada um, algum valor de absorvância no comprimento de onda λ, porém X não possui absorvância nesse comprimento de onda. Para simplificar, faremos todas as medidas em uma célula de comprimento de 1,000 cm. Essa condição permitirá que omitamos b (= 1,000 cm) quando escrevermos a lei de Beer.

A absorvância em alguns comprimentos de onda é a soma das absorvâncias de PX e P.

$$A = \epsilon_{PX}[PX] + \epsilon_P[P]$$

Substituindo $[P] = P_0 - [PX]$, podemos escrever

$$A = \epsilon_{PX}[PX] + \underbrace{\epsilon_P P_0}_{A_0} - \epsilon_P[PX] \qquad (20\text{-}14)$$

Porém $\epsilon_P P_0$ é A_0, a absorvância inicial antes que qualquer quantidade de X tenha sido adicionada. Rearrumando a Eq. 20-14, temos

$$A = [PX](\epsilon_{PX} - \epsilon_P) + A_0 \quad \Rightarrow \quad [PX] = \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon} \qquad (20\text{-}15)$$

*Como a absorvância é proporcional à *concentração* (e não à atividade), as concentrações devem ser convertidas em atividades para gerarem constantes de equilíbrio verdadeiras.

**Limpando as teias de aranha do cérebro, percebemos que a Eq. 20-12 é um balanço de massa.

onde $\Delta\epsilon = \epsilon_{PX} - \epsilon_P$ e ΔA (= $A - A_0$) é a absorvância observada menos a absorvância inicial em cada ponto da titulação.

Substituindo a expressão de [PX] na Eq. 20-15 dentro da Eq. 20-13, teremos:

Equação de Scatchard:
$$\frac{\Delta A}{[X]} = K\,\Delta\epsilon\,P_0 - K\,\Delta A \qquad (20\text{-}16)$$

Um gráfico de $\Delta A/[X]$ versus ΔA deve ser uma linha reta com inclinação de $-K$. Dessa forma, as absorvâncias medidas quando P é titulado com X podem ser utilizadas para se encontrar a constante de equilíbrio para a reação de X com P.

Dois casos são muito comuns na aplicação da Eq. 20-16. Se a constante de equilíbrio for pequena, então serão necessárias concentrações maiores de X para observar a formação de PX. Portanto, $X_0 >> P_0$, e a concentração de X livre na Eq. 20-16 pode ser igualada à concentração total, X_0. Ao contrário, se K não for pequeno, então [X] não é igual a X_0, e [X] deve ser medido. A melhor aproximação é ter uma medida independente de [X], medida em outro comprimento de onda ou pela medida de uma propriedade física diferente.

Na prática, os erros inerentes a um diagrama de Scatchard podem ser substanciais e algumas vezes são desprezados. Definindo a fração de saturação de P como

$$\textit{fração de saturação} = S = \frac{[PX]}{P_0} \qquad (20\text{-}17)$$

pode-se mostrar que os dados mais precisos são obtidos para $0,2 \leq S \leq 0,8$.[6] Além disso, os dados devem ser obtidos através de uma faixa que represente cerca de 75% da curva de saturação total antes de se verificar se o equilíbrio (Eq. 20-10) é obedecido. As pessoas erram explorando tão pouco a curva de ligação e não incluindo a região $0,2 \leq S \leq 0,8$.

20-3 O Método da Variação Contínua

Na seção anterior, consideramos o equilíbrio



$$P + X \rightleftharpoons PX \qquad (20\text{-}18)$$

Suponha, todavia, que possam ser formados vários complexos:



$$P + 2X \rightleftharpoons PX_2 \qquad (20\text{-}19)$$



$$P + 3X \rightleftharpoons PX_3 \qquad (20\text{-}20)$$

Se um complexo predomina (por exemplo, PX_2), o **método da variação contínua** (também chamado de *método de Job*) nos permite identificar a estequiometria do complexo predominante.

O procedimento clássico invoca a mistura de alíquotas de soluções eqüimolares de P e de X (talvez seguida pela diluição a volume constante) tal que a concentração total (formal) de P + X permaneça constante. Por exemplo, soluções-estoque contendo 2,50 mM de P e 2,50 mM de X podem ser misturadas como mostrado na Tabela 20-2, fornecendo várias razões X:P mas com uma concentração total constante de 1,00 mM. A absorvância de cada solução é então medida em um comprimento de onda satisfatório, e é montado um gráfico mostrando a absorvância *corrigida* (definida na Eq. 20-21) versus a fração molar de X. *A absorvância máxima é atingida na composição correspondente à estequiometria do complexo predominante.*

Para a reação $P + nX \rightleftharpoons PX_n$, você deve mostrar que $[PX_n]$ alcança um máximo quando as concentrações iniciais possuem a razão $[X]_0 = n[P]_0$. Para fazer isso, escreva $K = [PX_n]/\{([P]_0 - [PX_n])([X]_0 - n[PX_n])\}$ e coloque as derivadas parciais $\partial[PX_n]/\partial[P]_0$ e $\partial[PX_n]/\partial[X]_0$ iguais a zero.

A absorvância corrigida é definida como a absorvância medida menos a absorvância que deve ser produzida por P livre e por X livre isolados:

$$\text{absorvância corrigida} = \text{absorvância medida} - \epsilon_P b P_T - \epsilon_X b X_T \qquad (20\text{-}21)$$

onde ϵ_P e ϵ_X são as absortividades molares de P puro e de X puro, b é o caminho óptico da amostra e P_T e X_T são as concentrações totais (formais) de P e de X na solução. Para a primeira solução na Tabela 20-2, $P_T = (1,00/25,0)(2,50\ \text{mM}) = 0,100$ mM e $X_T = (9,00/25,0)(2,50\ \text{mM}) = 0,900$ mM. Se P e X não absorverem no comprimento de onda de interesse, não será necessária nenhuma correção na absorvância.

A absorvância máxima ocorre na fração molar de X correspondente à estequiometria do complexo (Fig. 20-5). Se o complexo predominante for PX_2, o máximo ocorre em fração molar de X = 2/(2 + 1) = 0,667.

$$\text{fração molar de X em } P_aX_b = \frac{b}{b+a} \quad (= 0,667 \text{ quando } b = 2 \text{ e } a = 1)$$

Se o complexo predominante for P_3X, ocorreria o máximo em fração molar de X = 1/(1 + 3) = 0,250.

Tabela 20-2 Soluções para o método da variação contínua

mL de solução 2,50 mM de P	mL de solução 2,50 mM de X	Razão molar (X:P)	Fração molar de X $\left(\frac{\text{mol X}}{\text{mol X + mol P}}\right)$
1,00	9,00	9,00:1	0,900
2,00	8,00	4,00:1	0,800
2,50	7,50	3,00:1	0,750
3,33	6,67	2,00:1	0,667
4,00	6,00	1,50:1	0,600
5,00	5,00	1,00:1	0,500
6,00	4,00	1:1,50	0,400
6,67	3,33	1:2,00	0,333
7,50	2,50	1:3,00	0,250
8,00	2,00	1:4,00	0,200
9,00	1,00	1:9,00	0,100

Nota: Todas as soluções são diluídas a um volume total de 25,0 mL com um tampão.



Eis algumas precauções para o método da variação contínua:*

1. Verifique que o complexo segue a lei de Beer.
2. Utilize uma força iônica e pH constantes, se for aplicável.
3. Faça leituras em mais de um comprimento de onda; o máximo deve ocorrer na mesma fração molar para cada comprimento de onda.
4. Faça experimentos com concentrações totais de P + X diferentes. Se um segundo grupo de soluções for preparado nas proporções dadas na Tabela 20-2, porém a partir das concentrações-estoque de 5,00 mM, o máximo ainda deverá ocorrer na mesma fração molar.

Embora o método da variação contínua possa ser feito com várias soluções separadas, como as da Tabela 20-2, uma titulação é mais sensível. A Fig. 20-6a mostra os resultados para a titulação do EDTA com Cu_2^+. Na Fig. 20-6b, a abscissa foi transformada em fração molar de Cu^{2+} (= [número de moles de Cu^{2+}]/[número de moles de Cu^{2+} + número de moles de EDTA]) em vez de volume de Cu^{2+}. O máximo na fração molar de 0,5 indica a formação de um complexo 1:1. Se a constante de equilíbrio não for muito grande, o máximo é mais curvado do que na Fig. 20-6b. A curvatura pode ser usada para se estimar a constante de equilíbrio.[7]

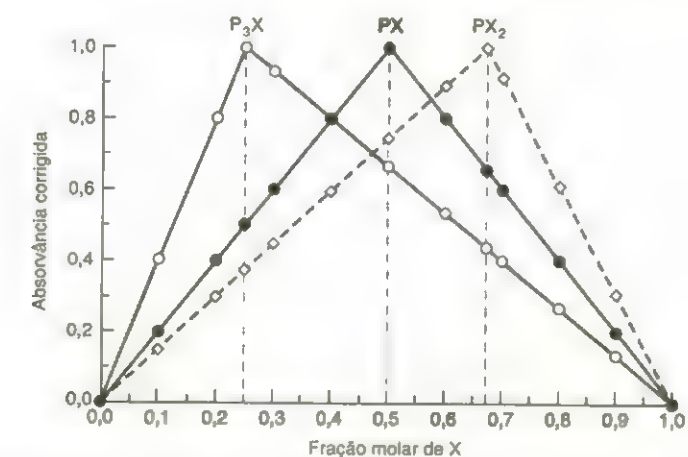


Fig. 20-5 Comportamento ideal dos diagramas de Job para a formação dos complexos P_3X, PX e PX_2.

* *Método da variação contínua:*



$$P + nX \rightleftharpoons PX_n$$

A absorvância máxima ocorre quando (fração molar de X) = $n/(n + 1)$.

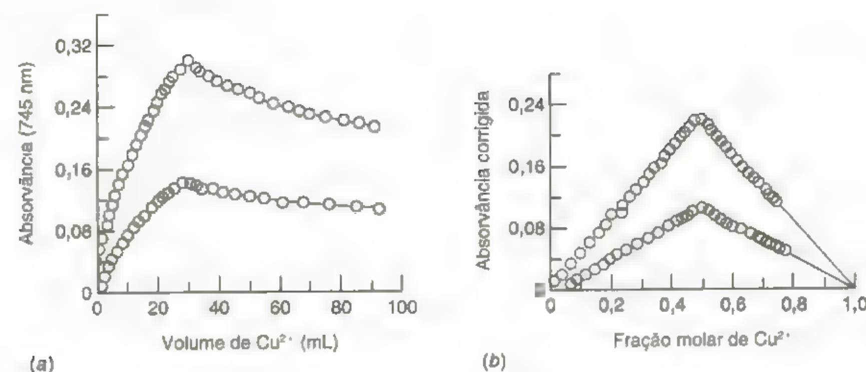


Fig. 20-6 (*a*) Titulação espectrofotométrica de 30,0 mL de EDTA em tampão acetato com $CuSO_4$ no mesmo tampão. Curva superior: [EDTA] = $[Cu^{2+}]$ = 5,00 mM. Curva inferior: [EDTA] = $[Cu^{2+}]$ = 2,50 mM. A absorvância não foi "corrigida" em nenhum caso. (b) Transformação de dados para o formato de fração molar. A absorvância do $CuSO_4$ livre na mesma concentração formal foi subtraída de cada ponto do painel em (a). O EDTA é transparente nesse comprimento de onda. [De Z. D. Hill and P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162.]

20-4 Análise por Injeção de Fluxo[8]

Na **análise por injeção de fluxo**, uma amostra é injetada para dentro de um fluxo líquido ao qual podem ser adicionados diversos reagentes. Após um determinado tempo, a amostra que reagiu alcança o detector, que geralmente é uma célula espectrofotométrica. A injeção por fluxo é amplamente usada na análise médica e de produtos farmacêuticos, na análise de água e no controle de processos industriais.

Na Fig. 20-7a, um solvente de arraste é bombeado continuamente pelo injetor de amostra, onde podem ser adicionados ao fluxo volumes de 40 a 200 μL de amostra. O fluxo de reagente é combinado com o fluxo carreador, e a solução resultante passa por uma bobina para dar tempo a que a amostra reaja com o reagente. A concentração do constituinte na amostra é determinada pela medição da absorvância do fluxo numa célula como a mostrada na Fig. 25-16. As taxas de fluxo normais são de 0,5 a 2,5 mL/min, e o diâmetro do tubo inerte de Teflon a partir de onde o sistema é construído é de cerca de 0,5 mm. As bobinas têm 10 a 200 cm de comprimento para permitir tempos de reação adequados. As análises reprodutivas podem ser completadas em 20-60 s.

A Fig. 20-7b dá uma idéia das variações possíveis com a análise por injeção de fluxo. Nesse exemplo, os reagentes 1 e 2 são misturados e adicionados à amostra no carregador antes de o reagente 3 ser adicionado. O equipamento comercial (Fig. 20-8) permite que caminhos de fluxo diferentes possam ser facilmente agrupados. O fluxo pode passar por colunas reativas, trocadores de íons, tubos de diálise, gases difusores, reatores fotoquímicos e solventes extratores. Os detectores podem medir a absorvância ou a luminescência, ou podem usar a potenciometria ou a amperometria.

Uma característica chave da injeção de fluxo é a análise rápida e repetitiva. A Fig. 20-9 mostra a corrida de padrões e de amostras em triplicata para medir o teor de etanol em bebidas. O método utiliza uma reação enzimática que forma um produto colorido.

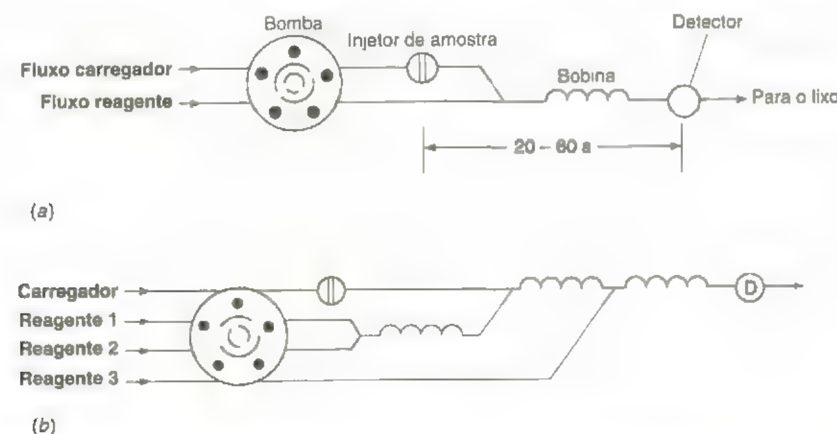


Fig. 20-7 Diagramas esquemáticos da análise por injeção de fluxo, mostrando dois esquemas diferentes de adição de reagente.

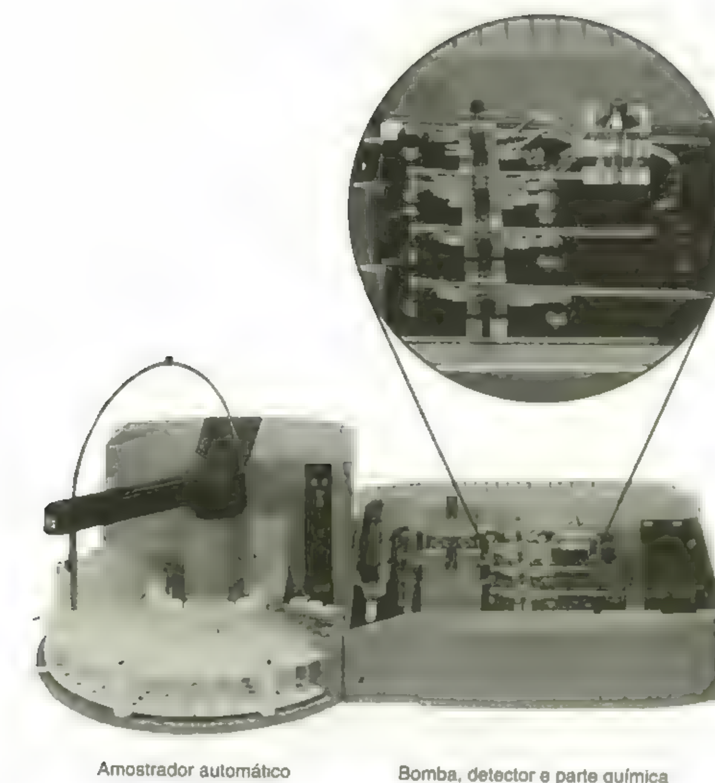


Fig. 20-8 Sistemas de análise por injeção de fluxo com a visão ampliada da parte química. As unidades químicas modulares diferentes são instaladas facilmente para análises diferentes. [Cortesia de Skalar, Inc., Norcross, GA.]

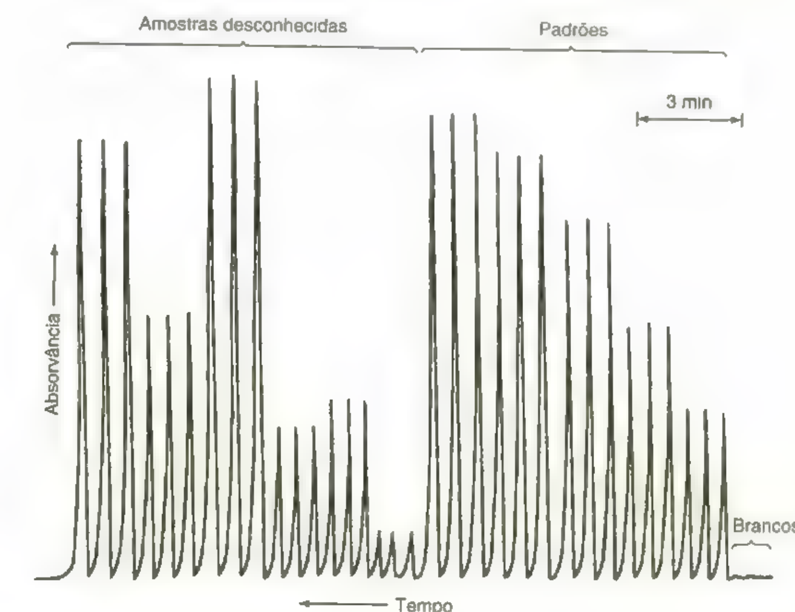


Fig. 20-9 Análise de fluxo contínuo de etanol em bebidas. O eixo de tempo caminha da direita para a esquerda. [De P. J. Worsfold, *Chem. Br.* **1988**, *24*, 1215.]

20-5 Testes Imunológicos

Uma aplicação importante da fluorescência é nos **testes imunológicos**, ou **imunoensaios**, que empregam anticorpos para detectar o constituinte em análise. Um *anticorpo* é uma proteína produzida pelo sistema imunológico de um animal em resposta a uma molécula alienígena, que é chamada de *antígeno*. Um anticorpo reconhece o antígeno que estimulou a sua síntese. A constante de formação para a ligação do anticorpo ao seu antígeno específico é muito grande, enquanto a ligação do anticorpo a outras moléculas é fraca.

A Fig. 20-10 ilustra o princípio de um *teste imunoenzimático* abreviado como ELISA (*enzyme-linked immunosorbent assay*), em bioquímica. O anticorpo 1, que é específico para o constituinte de interesse (o antígeno), está ligado ao suporte polimérico. Nas etapas 1 e 2, o constituinte está incubado com o polímero ligado ao anticorpo para formar um complexo. A fração de sítios de anticorpos que se ligam ao constituinte é proporcional à concentração de constituinte na amostra desconhecida. A superfície é lavada para remover as substâncias não-ligadas. Nas etapas 3 e 4, o complexo anticorpo-antígeno é tratado com o anticorpo 2, que reconhece uma região diferente do constituinte em análise. O anticorpo 2 foi preparado especialmente para o teste imunológico pela ligação covalente de uma enzima que será usada mais tarde no processo. De novo, o excesso de substâncias não-ligadas é lavado.

A enzima ligada ao anticorpo 2 é vital para a análise quantitativa. A Fig. 20-11 mostra duas maneiras nas quais a enzima pode ser utilizada. À esquerda, a enzima transforma um reagente incolor em um produto colorido. Como uma molécula de enzima catalisa a mesma reação diversas vezes, são criadas várias moléculas do produto colorido para cada molécula de constituinte. A enzima *amplifica*, dessa forma, o sinal na análise química. Quanto maior for a concentração do constituinte na amostra desconhecida original, mais enzima estará ligada e maior será a extensão da reação catalisada pela enzima. À direita da Fig. 20-11, a enzima converte um reagente não-fluorescente em um produto fluorescente. Testes imunoenzimáticos colorimétricos e fluorométricos são sensíveis a menos de um nanograma de constituinte. Testes de gravidez baseiam-se no teste imunológico de uma proteína placentária presente na urina.

Testes Imunológicos em Análise Ambiental

Os testes imunológicos são viáveis para o peneiramento e a análise de amostras ambientais no campo.[9] Uma vantagem do peneiramento no campo é que regiões não-contaminadas que não precisam de muita atenção são identificadas facilmente. Existem disponíveis kits comerciais de testes imunológicos para pesticidas, produtos químicos industriais, explosivos e toxinas microbianas em níveis de partes por trilhão a partes por milhão presentes em lençóis freáticos, solos e alimentos. O teste imunológico pode ser 20 a 40 vezes mais barato do que a análise cromatográfica. O teste imunológico requer menos que um mililitro de amostra e pode ser completado em 2-3 h no campo. As análises cromatográficas geralmente têm que ser feitas em laboratório e podem demorar vários dias, porque o constituinte deve primeiro ser extraído ou concentrado de amostras de litros de quantidade para se obter uma concentração suficiente.

Resíduos de explosivos em bases militares desativadas apresentam risco à saúde do homem em níveis de partes por bilhão. É necessário um teste *in situ* para definir a extensão de contaminação e para monitorar o progresso dos esforços terapêuticos. O Problema 20-16 descreve um procedimento em que os anticorpos estão ligados a uma coluna. Estas moléculas ligadas são anticorpos para um constituinte explosivo. Os anticorpos são inicialmente saturados com um constituinte explosivo em que são ligados marcadores fluorescentes. Quando uma amostra desconhecida é injetada na coluna, o constituinte na amostra desconhecida desloca o constituinte marcado da coluna, liberando a fluorescência dentro do líquido que sai da coluna. A Fig. 20-12 mostra uma comparação favorável entre os resultados desse teste imunológico e os obtidos pela cromatografia líquida convencional. Dois minutos de teste imunológico custam US$ 10,00 por amostra, enquanto a cromatografia custa de US$500 a US$1.000 por amostra, com um tempo de reciclo de 2 a 4 semanas.[10]

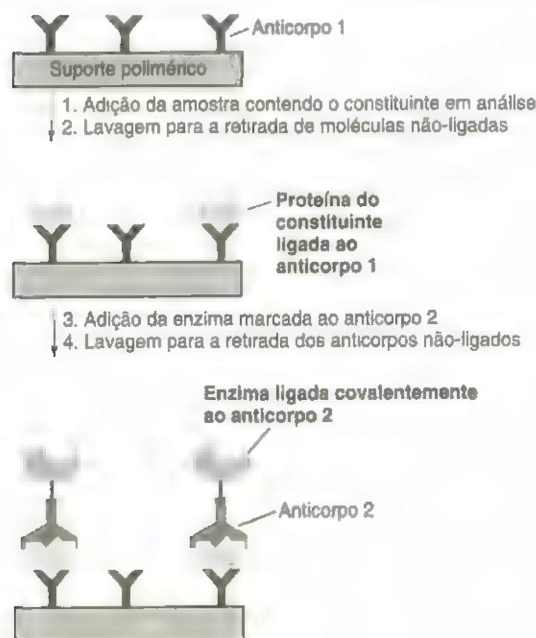


Fig. 20-10 Teste imunoenzimático. O anticorpo 1, que é específico para o constituinte de interesse, está ligado a um suporte polimérico e é tratado com a amostra desconhecida. Após a lavagem para a retirada do excesso, as moléculas não-ligadas, o constituinte permanece ligado ao anticorpo 1. O constituinte ligado é tratado com o anticorpo 2, que reconhece um sítio diferente no constituinte e no qual uma enzima é ligada covalentemente. Após a lavagem para a retirada de qualquer material não-ligado, cada molécula de constituinte é acoplada a uma enzima que será usada na Fig. 20-11.

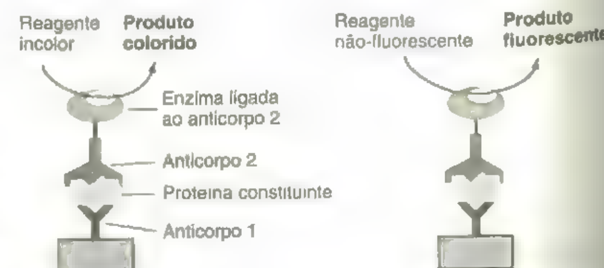


Fig. 20-11 A enzima ligada ao anticorpo 2 pode catalisar reações que formam produtos coloridos ou fluorescentes. Cada molécula de constituinte ligado no teste imunoenzimático leva a várias moléculas de produto colorido ou fluorescente, que são facilmente medidas.

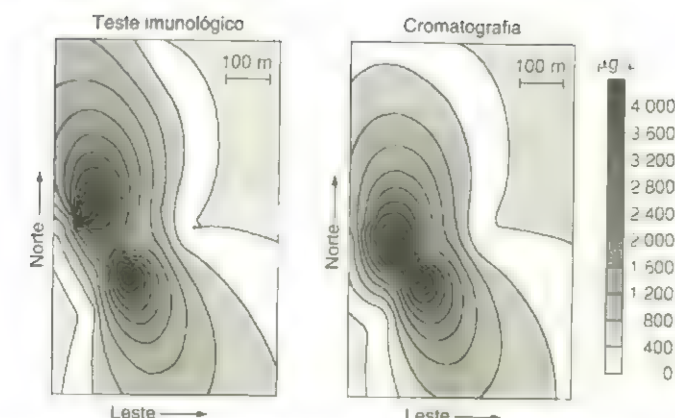


Fig. 20-12 Perfil do mapa mostrando a contaminação pelo explosivo "RDX" no lençol freático em depósito de uma base militar desativada onde as munições foram estocadas e destruídas por 50 anos. O mapa da esquerda foi feito pelo processo de imunoensaio descrito no Problema 20-16, enquanto o mapa da direita foi feito pelo método padrão de cromatografia líquida, que custa 50 a 100 vezes mais que o imunoensaio. [De J. C. Bart, L. L. Judd, K. E. Hoffman, A. M. Wilkins, and A. W. Kusterbeck, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1505.]

Testes Imunológicos Fluorescentes por Tempo Determinado[11]

A sensibilidade dos testes imunológicos fluorescentes pode ser aumentada por um fator de 100 (para detectar 10^{-13} M de constituinte) com medidas de luminescência por tempo determinado do íon lantanídeo Eu^{3+}. Cromóforos orgânicos como a fluoresceína são afetados por uma grande fluorescência de fundo proveniente de solvente, solutos e partículas. A Fig. 20-13 mostra que a fluorescência de fontes de fundo comuns decai normalmente a um nível desprezível dentro de 100 μs após a excitação por um pequeno *flash* de luz laser. A luminescência proveniente do Eu^{3+}, contudo, tem uma vida média muito maior, caindo para $1/e$ (= 37%) de sua intensidade inicial em aproximadamente 730 μs. A luminescência proveniente do Eu^{3+} é mais bem resolvida do que a do fundo porque a emissão de lantanídeos ocorre em comprimentos de onda maiores. A excitação ultravioleta em 340 nm produz tipicamente uma grande fluorescência secundária, de curta duração, em todos os comprimentos de onda entre 350 e 600 nm, emissão esta que se superpõe e mascara a emissão de várias moléculas fluorescentes. Ao contrário, a luminescência acentuada do Eu^{3+} é observada próximo de 615 nm.

A Fig. 20-14a mostra como o Eu^{3+} pode ser incorporado a um teste imunológico. Um grupo quelante que se liga a íons lantanídeos é ligado ao anticorpo 2 na Fig. 20-10. Enquanto ligado ao anticorpo, o Eu^{3+} tem uma luminescência fraca. Após completar todas as etapas na Fig. 20-10, o pH da solução diminui na presença de um quelante solúvel que extrai o íon metálico da solução. Então uma forte luminescência do íon metálico solúvel é facilmente detectada pela medida por tempo determinado na Fig. 20-13.

Uma melhoria adicional está mostrada na Fig. 20-14b. Nesse caso, o anticorpo 2 está marcado por várias moléculas pequenas de *biotina*. Após completar as etapas do teste imunológico, é adicionada uma proteína chamada *streptavidina*, muito marcada com Eu^{3+}. A streptavidina se liga forte e especificamente à biotina, fixando assim diversos íons lantanídeos ao complexo anticorpo. Diminuindo o pH na presença do quelante solúvel, a solução tor-

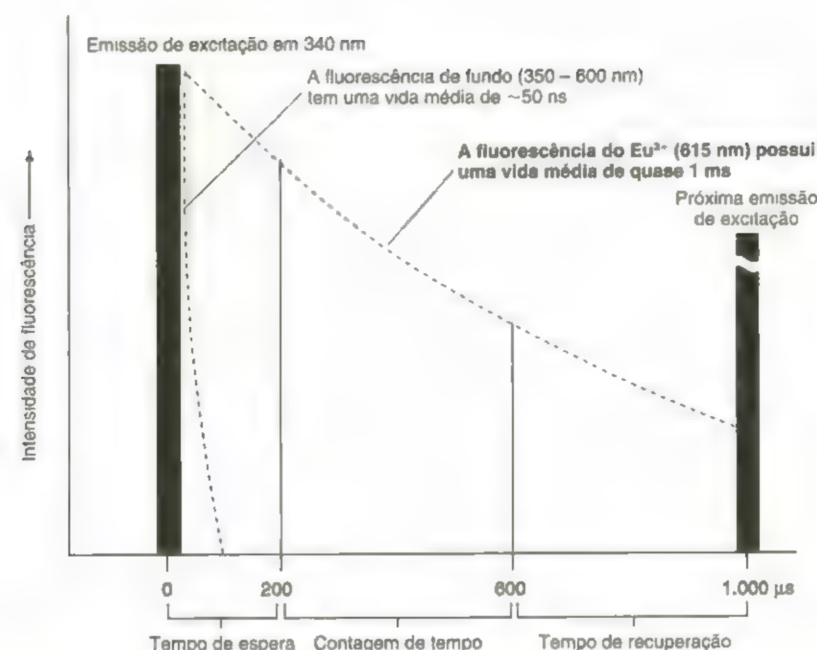


Fig. 20-13 Intensidade de emissão em um experimento de fluorescência por tempo determinado. A amostra é excitada com um pulso curto de luz ultravioleta no tempo = 0. A banda larga de emissão de fundo decai para próximo de 0 durante o tempo de espera de 200 μs. A luminescência de longa duração do Eu^{3+} é medida entre 200 e 600 μs. O próximo pulso de luz ultravioleta é emitido em 1.000 μs, e o ciclo é repetido aproximadamente 1.000 vezes por segundo.

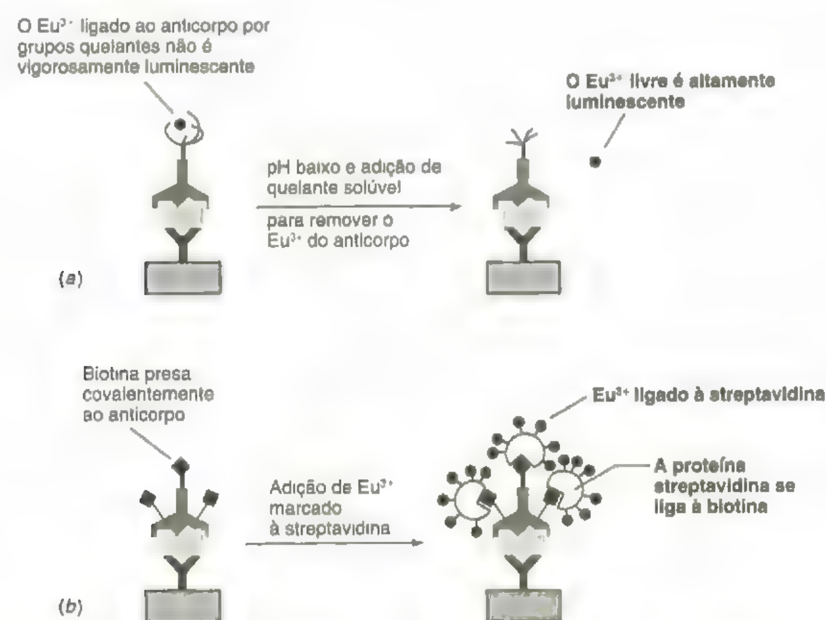
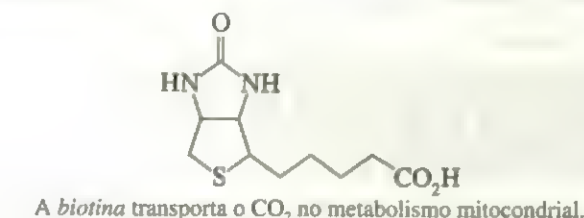


Fig. 20-14 (*a*) O anticorpo 2 presente no teste imunoenzimático da Fig. 20-10 pode ser marcado com um íon Eu^{3+} que não é fortemente luminescente quando está imobilizado no anticorpo. Para completar a análise, o pH da solução é diminuído para liberar o íon Eu^{3+} fortemente luminescente. (*b*) Em um experimento mais sensível, o anticorpo 2 é marcado com várias moléculas de biotina. Cada molécula de biotina se liga a uma molécula da proteína streptavidina, à qual são ligados diversos íons Eu^{3+} imobilizados. Durante a diminuição do pH, é observada uma forte luminescência.

na-se fortemente luminescente. Cada molécula de constituinte na amostra desconhecida original desprende vários íons Eu^{3+} na última etapa de análise.



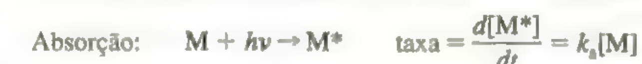
A *biotina* transporta o CO_2 no metabolismo mitocondrial.

20-6 Sensores Baseados no Desaparecimento da Luminescência

Da mesma forma que a absorvância é proporcional à concentração das espécies absorventes, a Eq. 19-7 estabelece que a intensidade de emissão também é proporcional à concentração das espécies emissoras. Essa proporcionalidade é a base para as medidas luminescentes na química analítica. As Seções 19-5 e 19-6 discutiram os eventos que podem ocorrer após um fóton ter sido absorvido por uma molécula. Um resultado é a emissão de luz por uma molécula excitada. Outras possibilidades incluem o começo de reações químicas e a perda de energia na forma de calor. O Boxe 20-1 descreve como a luz absorvida pode ser convertida em eletricidade. Agora iremos discutir como as moléculas no estado excitado podem servir como sensores químicos.

Supressão da Luminescência

Suponha que a molécula M absorve luz e é promovida para um estado excitado designado M*.



$$\text{Absorção:} \quad M + h\nu \rightarrow M^* \qquad \text{taxa} = \frac{d[M^*]}{dt} = k_a[M]$$

A taxa em que M* é criado, $d[M^*]/dt$, é proporcional à concentração de M. A constante de velocidade, k_a, depende da intensidade de iluminação e da absortividade de M. Quanto mais intensa a luz e mais eficientemente ela for absorvida, mais rapidamente será criado M*.

Seguindo a absorção, M* pode emitir um fóton e retornar ao estado fundamental.



$$\text{Emissão:} \quad M^* \rightarrow M + h\nu \qquad \text{taxa} = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_e[M^*]$$

A taxa em que M* é perdido é proporcional à concentração de M*. Por outro lado, a molécula excitada pode perder energia na forma de calor (Fig. 19-14).



$$\text{Desativação:} \quad M^* \rightarrow M + \text{calor} \qquad \text{taxa} = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_d[M^*]$$

Ainda outra possibilidade é de que a molécula excitada pode transferir energia para uma outra molécula, chamada *supressor* (Q), para promover o supressor a um estado excitado (Q*):



$$\text{Supressão:} \quad M^* + Q \rightarrow M + Q^* \qquad \text{taxa} = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_q[M^*][Q]$$

Supressão é o processo pelo qual a emissão de uma molécula excitada é diminuída pela transferência de energia para uma outra molécula (o supressor). O supressor excitado pode perder sua energia devido a uma variedade de processos.

Sob iluminação constante, o sistema logo alcança um estado estável em que as concentrações de M* e M permanecem constantes. No estado estável, a velocidade de aparecimento de M* deve ser igual à velocidade de destruição de M*. A velocidade de aparecimento é

$$\text{taxa de aparecimento de } M^* = \frac{d[M^*]}{dt} = k_a[M]$$

A velocidade de desaparecimento é a soma das velocidades de emissão, de desativação e de supressão.

$$\text{taxa de desaparecimento de } M^* = k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q]$$

Igualando as velocidades de aparecimento e de desaparecimento uma com a outra no estado estável temos

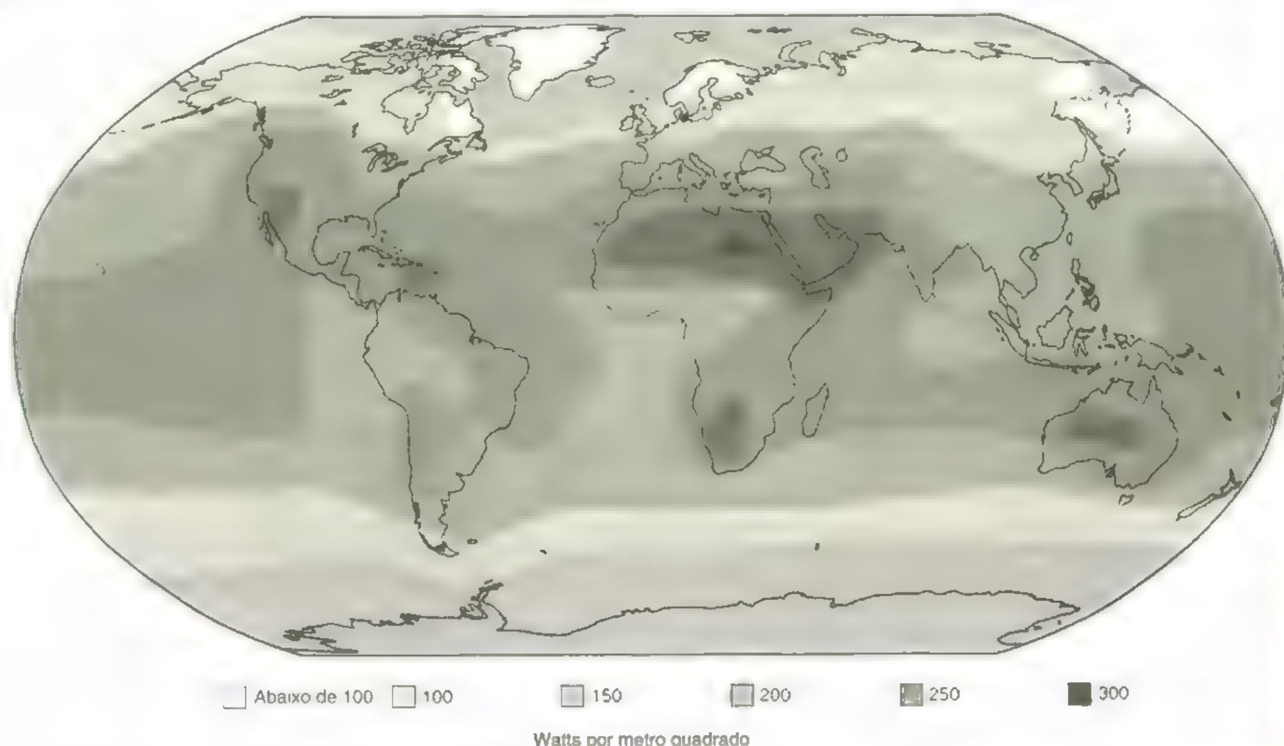
$$k_a[M] = k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q] \qquad (20\text{-}22)$$

O **rendimento quântico** de um processo fotoquímico é a fração de fótons absorvidos que produz o processo desejado. Se o processo ocorre, um fóton é sempre absorvido, e o rendimento quântico é unitário. O rendimento quântico é um número entre 0 e 1.

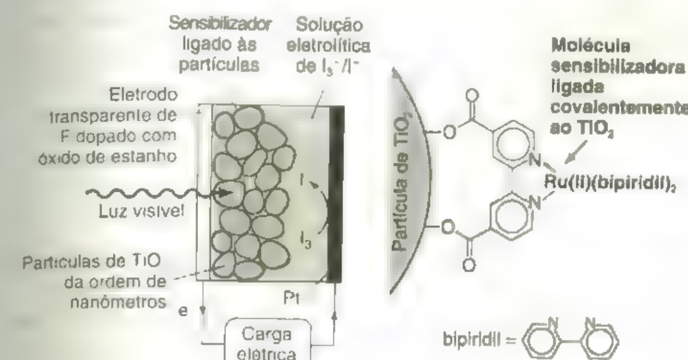
Boxe 20-1 Convertendo Luz em Eletricidade

Se a energia solar pudesse ser usada com 10% de eficiência, 3% da luz solar que cai nos desertos da Terra proporcionariam toda a energia usada no mundo em 1980. A pilha solar descrita aqui tem uma eficiência de conversão próxima a 10%.[2]

A luz entra na pilha (mostrada na figura a seguir) por um eletrodo condutor transparente, feito de flúor dopado com óxido de estanho. O eletrodo é revestido com uma fina camada de 10 μm de partículas de TiO_2 do tamanho da ordem de nanômetros que estão cobertas cada uma com um *sensibilizador*. O sensibilizador é um complexo de Ru(II) que absorve uma grande fração de luz visível. Uma camada de sensibilizador revestida num eletrodo planar seria tão fina que absorveria apenas 1% da luz. Ao contrário, as partículas de TiO_2 da ordem de nanômetros têm tanta área superficial que há sensibilizador suficiente para absorver 99% da luz que entra na pilha.



A energia solar que incide na superfície da Terra é muito diluída. [De I. Dostrovsky, "Chemical Fuels from the Sun," *Scientific American*, December 1991.]



Quando o sensibilizador de Ru(II) absorve luz, ele é promovido para um estado excitado do qual é injetado um elétron dentro da *banda de condução* do semicondutor,[13] TiO_2, deixando o Ru(III) atrás. Os elétrons voltam relativamente devagar do TiO_2 para o Ru(III). Em vez disso, os elétrons circulam rapidamente por um circuito externo (onde podem fazer um trabalho útil) e dentro do eletrodo de Pt do lado direito da célula. Na superfície da Pt, o I_3^- em solução é reduzido a I^-. O ciclo é completado quando o I^- reduz o Ru(III) de volta a Ru(II):

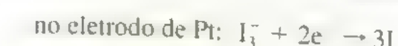


$$\text{Ru(II)} + h\nu \rightarrow \text{Ru(II)}^* \qquad (^*\text{significa estado excitado})$$

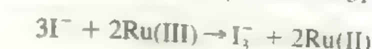


$$\text{Ru(II)}^* \rightarrow \text{Ru(III)} + e^- \qquad (\text{injetado dentro do } TiO_2)$$

Os elétrons circulam pelo circuito a partir do eletrodo de óxido de estanho para o eletrodo de Pt

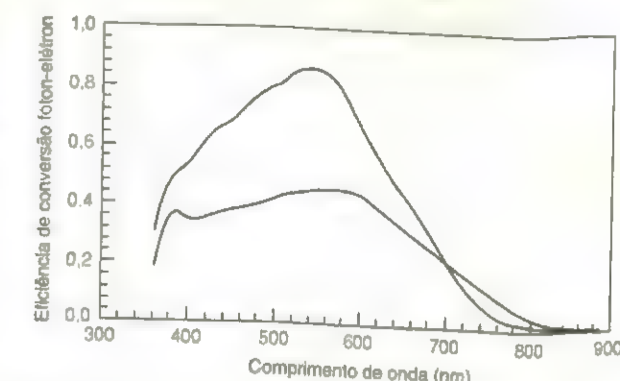


$$\text{no eletrodo de Pt:} \quad I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$$



$$3I^- + 2\text{Ru(III)} \rightarrow I_3^- + 2\text{Ru(II)}$$

O gráfico a seguir mostra a eficiência com que os fótons incidentes no lado esquerdo da pilha são convertidos em elétrons no circuito. A eficiência máxima de aproximadamente 90% entra no meio do espectro visível, próxima à intensidade do pico da luz solar.



Espectros fotoativos mostrando a eficiência com que os fótons incidentes na célula solar são convertidos em elétrons no circuito. As duas curvas são sensibilizadores de Ru(II) diferentes. [De G. J. Meyer, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 652.]

Além de converter a energia solar diretamente em eletricidade, um outro objetivo da pesquisa principal é converter a luz em combustível como H_2 que pode ser usado mais tarde em motores ou em uma célula combustível. A natureza faz combustível pela fotossíntese. As folhas verdes das plantas usam a luz solar para reduzir CO_2 em carboidratos, que são oxidados de volta a CO_2 pelos animais e plantas para fornecer energia.

O rendimento quântico para a emissão de M* é a velocidade de emissão dividida pela velocidade de absorção. Na ausência do supressor, designamos esse rendimento quântico Φ_0:

$$\Phi_0 = \frac{\text{fótons emitidos por segundo}}{\text{fótons absorvidos por segundo}} = \frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} = \frac{k_e[M^*]}{k_a[M]}$$

Substituindo no valor de $k_a[M]$ da Eq. 20-22 e colocando [Q] = 0 dá um expressão para o rendimento quântico da emissão no estado estável:

$$\Phi_0 = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][0]} = \frac{k_e}{k_e + k_d} \qquad (20\text{-}23)$$

Se [Q] ≠ 0, então o rendimento quântico para a emissão (Φ_Q) é

$$\Phi_Q = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q]} = \frac{k_e}{k_e + k_d + k_q[Q]} \qquad (20\text{-}24)$$

Nas experiências de resfriamento de luminescência, medimos a emissão na ausência e na presença de um supressor. As Eqs. 20-23 e 20-24 nos indicam que os rendimentos relativos são

Equação de Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_Q} = \frac{k_e + k_d + k_q[Q]}{k_e + k_d} = 1 + \left(\frac{k_q}{k_e + k_d}\right)[Q] \qquad (20\text{-}25)$$

A *equação de Stern-Volmer* diz que, se medimos a emissão relativa (Φ_0/Φ_Q) em função da concentração do supressor e plotamos essa grandeza versus [Q], devemos ter uma linha reta. Na verdade, esse comportamento é observado experimentalmente para a supressão de uma solução homogênea. A grandeza Φ_0/Φ_Q no lado esquerdo da Eq. 20-25 é equivalente a I_0/I_Q, onde I_0 é a intensidade de emissão na ausência do supressor e I_Q é a intensidade na presença do supressor.

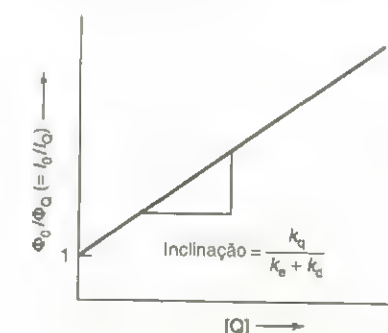
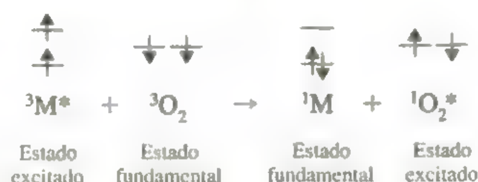


Gráfico da equação de Stern-Volmer.

Sensores de Luminescência[14]

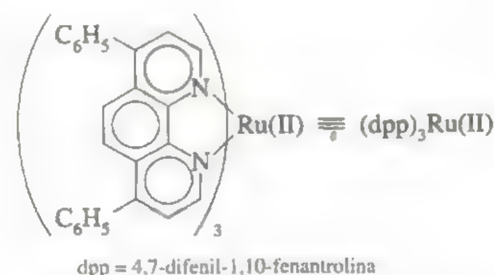
Vários tipos de compostos produzem luminescência analiticamente útil. Iremos restringir nossa discussão aos complexos de Ru(II), que absorvem fortemente a luz visível e emitem eficientemente a luz em comprimentos de onda significativamente distantes, são estáveis por longos períodos e possuem um estado excitado de vida relativamente longa cuja emissão é resfriada pelo O_2 (ver Prancha 17, encarte em cores).[15]

Como o oxigênio resfria a luminescência de vários compostos, é freqüentemente necessário degasar uma solução ou purgá-la com N_2 antes das medidas de emissão. A razão de o O_2 ser um bom supressor é que seu estado fundamental possui dois elétrons não-emparelhados — é um estado *triplete* designado $^3O_2$*. O oxigênio possui um estado *singlete* de baixa energia com dois elétrons não-pareados. A Fig. 19-14 mostrou que o estado excitado de menor energia de várias moléculas é um triplete. Esse estado excitado triplete $^3M^*$ pode transferir energia para o $^3O_2$ para produzir uma molécula com estado fundamental singlete e excitado $^1O_2$.*



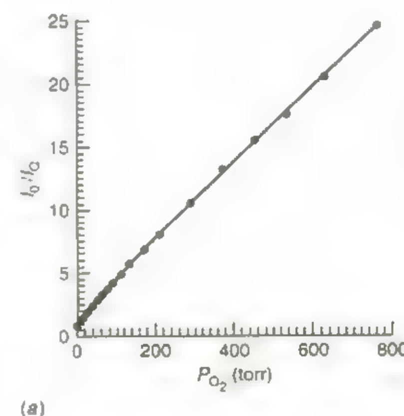
Existem dois elétrons com spin para cima e dois com spins para baixo tanto nos reagentes quanto nos produtos. Essa transferência de energia conserva, portanto, o spin global e é mais rápida do que os processos que mudam o spin.

Um complexo luminescente de Ru(II) muito usado é o $Ru(dpp)_3^{2+} \cdot 2Cl^-$.



dpp = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina

O complexo dissolve-se em borracha de silicone (como um composto para calafetar banheira), que é facilmente permeável ao O_2. A Fig. 20-15a mostra que a luminescência do Ru(II) dissolvido na borracha diminui por um fator de 25 quando a concentração de O_2 aumenta de 0 para 1 atm. A curva não é exatamente linear porque o complexo de Ru possui múltiplos ambientes na matriz da borracha com constantes de velocidade um tanto diferentes para a absorção, a emissão, a desativação e a supressão em cada sítio. A Fig. 20-15b demonstra a sensibilidade de um sensor luminescente de Ru(II) em relação ao O_2 na respiração de uma pessoa.



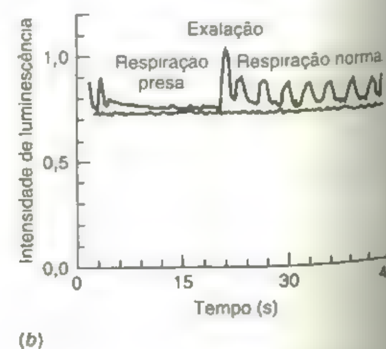


Fig. 20-15 (*a*) Diagrama de Stern-Volmer para o $(dpp)_3RuCl_2$ dissolvido em uma matriz de borracha de silicone. (*b*) Variação na intensidade de luminescência do sensor de Ru(II) exposto à respiração de uma pessoa. [De J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 690; E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, and J. R. Bacon, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337; J. R. Bacon and J. N. Demas, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2780.]

* O estado fundamental do Ru(II) é um singlete, e o estado excitado de menor energia é um triplete. Quando o Ru(II) absorve luz, ele é promovido ao estado triplete luminescente. O O_2 resfria a luminescência através de um caminho não-radioativo pelo qual o triplete é convertido em um estado fundamental singlete.

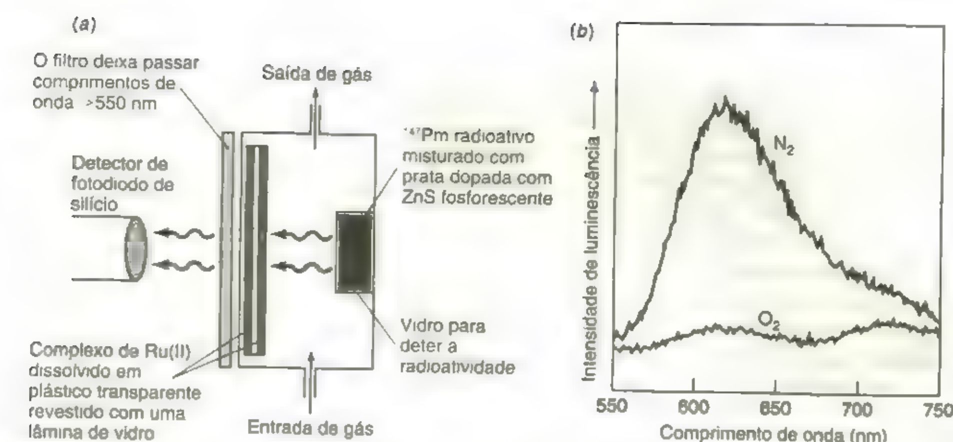


Fig. 20-16 (*a*) Diagrama do sensor portátil de O_2 usando o Ru(II) revestido dentro de uma lâmina de vidro. A fonte de luz à direita contém ^{147}Pm radioativo misturado com prata dopada com sulfeto de zinco fosforescente. O filtro de maior comprimento de onda à esquerda rejeita a maior parte da emissão do ZnS fosforescente mas deixa passarem os comprimentos de onda maiores do Ru(II) luminescente. (*b*) Ru(II) luminescente em atmosferas de N_2 ou de O_2. [De H. Chuang and M. A. Arnold, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1899.]

Para um sensor de O_2 de campo portátil, é aconselhável diminuir a potência ao mínimo. A Fig. 20-16 mostra uma aproximação engenhosa para esse problema. O sensor é de $(dpp)_3Ru(II)$ dissolvido em plástico transparente revestido por uma lâmina microscópica. Para reduzir a necessidade elétrica do projetor a 0, usa-se ^{147}Pm radioativo (com meia-vida de 2,5 anos). O ^{147}Pm é misturado com prata dopada com sulfeto de zinco fosforescente que emite luz visível quando irradiado por partículas β (elétrons de alta energia) devido ao decaimento do ^{147}Pm. O encaixe da lâmpada de vidro evita que as partículas β saiam da lâmpada. A luz vinda da lâmpada excita o Ru(II), cuja luminescência depende da pressão parcial de O_2 no gás que circula pela câmara do sensor. Um filtro óptico que deixa passar comprimentos de onda >550 nm rejeita a maior parte da luz proveniente da lâmpada, mas deixa passar a maior parte da luz emitida pelo Ru(II).

Termos para Compreensão

análise por injeção de fluxo	método da variação contínua	rendimento quântico	teste imunológico
diagrama de Scatchard	ponto isosbéstico	supressão	

Resumo

A aplicação analítica mais comum da espectrofotometria baseia-se na proporcionalidade entre a absorvância e a concentração expressa na lei de Beer. A absorvância de uma mistura é a soma das absorvâncias dos componentes individuais. O espectro de absorvância de uma mistura pode ser usado para se encontrar a concentração de cada componente. Se os espectros individuais dos componentes se superpuserem muito, é preferível utilizar um método gráfico. Se os espectros se superpuserem parcialmente, então são suficientes, em princípio, *n* medidas de absorvância em *n* comprimentos de onda de máxima absorção para encontrar as concentrações de *n* componentes absorventes. Um diagrama de Scatchard é utilizado para medir a constante de equilíbrio, e o método da variação contínua nos permite determinar a estequiometria de um complexo. Na análise por injeção de fluxo, a amostra injetada dentro de um fluxo carreador é misturada com um reagente formador de cor e passada dentro de um detector de fluxo.

Os testes imunológicos, ou imunoensaios, utilizam anticorpos para detectar o constituinte de interesse. Em um teste imunoenzimático, o sinal é amplificado pelo acoplamento da enzima ao constituinte que catalisa vários ciclos de uma reação que produz um produto colorido ou fluorescente. Medidas de fluorescência por tempo determinado proporcionam sensibilidade pela separação do constituinte fluorescente no tempo e no comprimento de onda da fluorescência de fundo.

A luminescência é útil na química analítica porque a intensidade de luminescência é proporcional à concentração das espécies emitentes se as concentrações forem baixas o bastante. Podemos medir alguns constituintes, como o O_2, pela sua capacidade de resfriar (diminuir) a luminescência de outro composto. Nesse caso, é construída uma curva de calibração para mostrar a intensidade de luminescência em função da concentração de supressor.

Exercícios

20-A. A transferrina é uma proteína transportadora de ferro encontrada no sangue. Possui um peso molecular de 81.000 e tem dois íons Fe^{3+}. A desferrioxamina B é um potente quelante de ferro usado no tratamento de pacientes com excesso de ferro no organismo. Possui um peso molecular de cerca de 650 e pode se ligar com um Fe^{3+}. A desferrioxamina pode tirar o ferro de vários locais de dentro do sangue e é excretada (com o ferro ligado) pelos rins. As absortividades molares desse compostos (saturados com ferro) em dois comprimentos de onda estão apresentadas a seguir. Ambos os compostos são incolores (nenhuma absorção visível) na ausência de ferro.

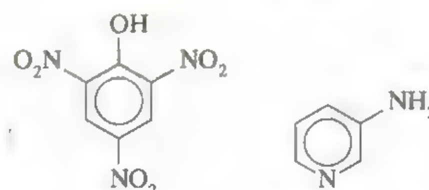
	ϵ (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	Transferrina	Desferrioxamina
428	3.540	2.730
470	4.170	2.290

(a) Uma solução de transferrina exibe uma absorvância de 0,463 em 470 nm em uma célula de 1,000 cm. Calcule a concentração de transferrina em miligramas por mililitro e a concentração de ferro em microgramas por mililitro.
(b) Pouco tempo depois da adição de desferrioxamina (que dilui a amostra), a absorvância em 470 nm foi de 0,424, e a absorvância em 428 nm foi de 0,401. Calcule a fração de ferro presente na transferrina e a fração de ferro na desferrioxamina. Lembre-se de que a transferrina se liga a dois átomos de ferro, e a desferrioxamina se liga apenas a um.

20-B. O composto P, que absorve luz em 305 nm, foi titulado com o composto X, que não absorve nesse comprimento de onda. O produto, PX, também absorve em 305 nm. A absorvância de cada solução foi medida em uma célula de 1,000 cm, e a concentração de X livre foi determinada independentemente, com os resultados mostrados a seguir. Prepare um diagrama de Scatchard e encontre a constante de equilíbrio para a reação X + P $\rightleftharpoons$ PX.

Experimento	P_0 (M)	X_0 (M)	A	[X] (M)
0	0,0100	0	0,213	0
1	0,0100	0,00100	0,303	$4{,}42 \times 10^{-6}$
2	0,0100	0,00200	0,394	$9{,}10 \times 10^{-6}$
3	0,0100	0,00300	0,484	$1{,}60 \times 10^{-5}$
4	0,0100	0,00400	0,574	$2{,}47 \times 10^{-5}$
5	0,0100	0,00500	0,663	$3{,}57 \times 10^{-5}$
6	0,0100	0,00600	0,752	$5{,}52 \times 10^{-5}$
7	0,0100	0,00700	0,840	$8{,}20 \times 10^{-5}$
8	0,0100	0,00800	0,926	$1{,}42 \times 10^{-4}$
9	0,0100	0,00900	1,006	$2{,}69 \times 10^{-4}$
10	0,0100	0,0100	1,066	$5{,}87 \times 10^{-4}$
11	0,0100	0,0200	1,117	$9{,}66 \times 10^{-3}$

20-C. A formação do complexo de 3-aminopiridina e ácido pícrico em solução de clorofórmio dá um produto amarelo com um máximo de absorvância em 400 nm. Nenhum material inicial absorve significativamente nesse comprimento de onda. Foram misturadas soluções-padrão contendo $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de cada composto, e foram registradas as absorvâncias das misturas.



Ácido pícrico (mL)	3-aminopiridina (mL)	Absorvância em 400 nm
2,70	0,30	0,106
2,40	0,60	0,214
2,10	0,90	0,311
1,80	1,20	0,402
1,50	1,50	0,442
1,20	1,80	0,404
0,90	2,10	0,318
0,60	2,40	0,222
0,30	2,70	0,110

Dados de E. Bruneau, D. Lavabre, G. Levy, and J. C. Micheau, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 833.

Prepare um gráfico de absorvância versus fração molar de 3-aminopiridina e encontre a estequiometria do complexo.

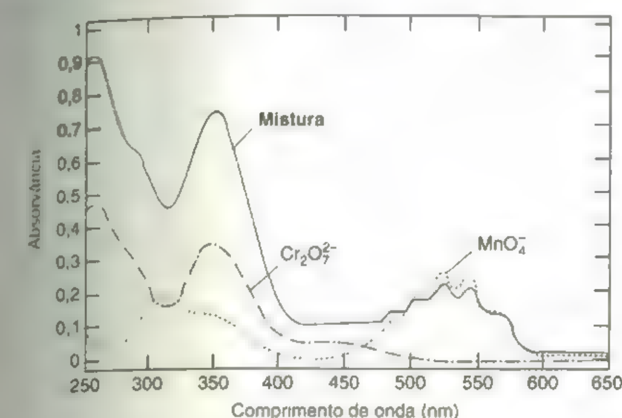
Problemas

Análise de uma Mistura

20-1. Considere os compostos X e Y no exemplo da Seção 20-1 chamado "Análise de uma Mistura, Usando a Eq. 20-7". Uma mistura de X e Y contida em uma célula de 0,100 cm teve uma absorvância de 0,233 em 272 nm e de 0,200 em 327 nm. Encontre as concentrações de X e de Y na mistura.

20-2. A figura a seguir apresenta os espectros de soluções $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de MnO_4^-, $1{,}00 \times 10^{-4}$ M de $Cr_2O_7^{2-}$, e uma mistura desconhecida de ambos. As absorvâncias em diversos comprimentos de onda estão dadas na tabela. Use a Eq. 20-5 para encontrar a concentração de cada espécie na mistura.

Comprimento de onda (nm)	Padrão MnO_4^-	Padrão $Cr_2O_7^{2-}$	Mistura
266	0,042	0,410	0,766
288	0,082	0,283	0,571
320	0,168	0,158	0,422
350	0,125	0,318	0,672
360	0,056	0,181	0,366



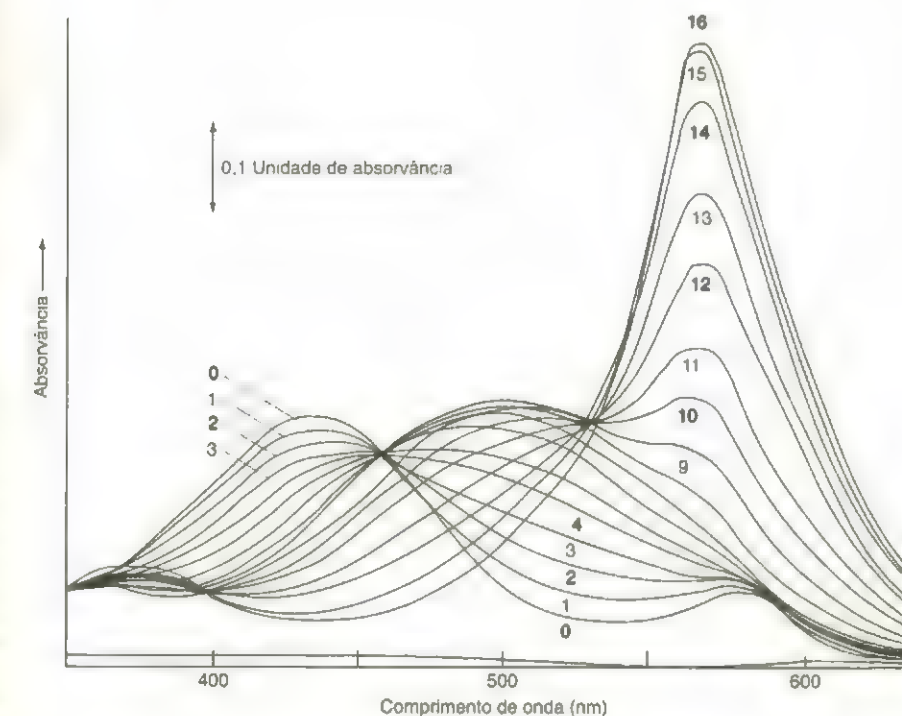
Espectro visível do MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, e de uma mistura desconhecida contendo ambos os íons. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch, and P. Tarín, *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 178.]

20-3. Quando são observados os pontos isosbésticos, e por quê?

20-4. O indicador de íon metálico laranja de xilenol (Tabela 13-3) é amarelo em pH 6 ($\lambda_{máx}$ = 439 nm). As mudanças espectrais que ocorrem assim que o VO^{2+} é adicionado ao indicador em pH 6 estão mostradas na figura a seguir. A razão molar VO^{2+}/laranja de xilenol em cada ponto é

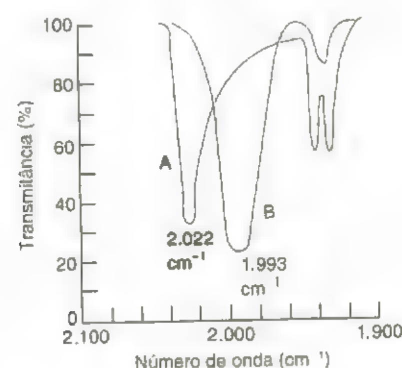
Traço	Razão molar	Traço	Razão molar
0	0	9	0,90
1	0,10	10	1,0
2	0,20	11	1,1
3	0,30	12	1,3
4	0,40	13	1,5
5	0,50	14	2,0
6	0,60	15	3,1
7	0,70	16	4,1
8	0,80		

Sugira uma seqüência de reações químicas para explicar as mudanças espectrais, especialmente os pontos isosbésticos em 457 e 528 nm.



Espectros de absorção para a reação do laranja de xilenol com VO^{2+} em pH 6,0. [De D. C. Harris and M. H. Gelb, *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, *623*, 1.]

20-5. Os espectros infravermelhos são habitualmente gravados em uma escala de transmitância, de modo que as bandas fortes e fracas podem ser mostradas na mesma escala. A região próxima de 2.000 cm^{-1} nos espectros infravermelho dos compostos A e B está apresentada na figura a seguir. Note que a absorção corresponde a um pico para baixo na escala. Os espectros foram gravados de uma solução 0,0100 M de cada um, em células com 0,00500 cm de caminho óptico. Uma mistura de A e de B em uma célula de 0,00500 cm deu uma transmitância de 34,0% em 2.022 cm^{-1} e de 38,3% em 1.993 cm^{-1}. Encontre as concentrações de A e B.



Número de onda	A puro	B puro
2.022 cm^{-1}	31,0%	97,4%
1.993 cm^{-1}	79,7%	20,0%

20-6. *Resolvendo equações lineares simultâneas.* Você achará isso muito útil para esse e outros caminhos para ter um modelo simples no qual se pode colocar os coeficientes de equações lineares simultâneas para serem resolvidos. Por exemplo, as equações

$$\underbrace{\begin{matrix} 3x & -y \\ -2x & +10y \end{matrix}}_{\text{Coeficientes}} \begin{matrix} = \\ = \end{matrix} \underbrace{\begin{matrix} 5 \\ 6 \end{matrix}}_{\text{Constantes}}$$

podem ser quebradas em uma matriz de coeficientes e em um "vetor" de constantes:

$$\text{matriz coeficiente} = \begin{bmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 10 \end{bmatrix} \qquad \text{vetor constante} = \begin{bmatrix} 5 \\ 6 \end{bmatrix}$$

O determinante da matriz coeficiente é

$$D = \begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 10 \end{vmatrix} = 3 \cdot 10 - (-1) \cdot (-2) = 28$$

e as soluções são dadas pelas Eqs. 20-7, nas quais o vetor constante é usado para substituir qualquer valor da primeira ou da segunda coluna da matriz coeficiente no numerador:

$$x = \begin{vmatrix} 5 & -1 \\ 6 & 10 \end{vmatrix} / D = [5 \cdot 10 - (-1) \cdot (6)]/28 = 2$$

$$y = \begin{vmatrix} 3 & 5 \\ -2 & 6 \end{vmatrix} / D = [3 \cdot 6 - (5) \cdot (-2)]/28 = 1$$

O procedimento para a utilização dos determinantes para resolver as equações simultâneas é chamado de *regra de Cramer*. Para três equações simultâneas, a regra de Cramer fica assim:

$$\begin{aligned} 7x + 2y \quad -z &= 15 \\ x \quad -y + 15z &= 112 \\ -9x \qquad + 2z &= -22 \end{aligned}$$

O determinante 3 × 3 dos coeficientes é calculado em uma matriz forçada:

7	2	−1			7	2	−1
1	−1	15			1	−1	15
−9	0	2			−9	0	2

Produtos positivos — Produtos negativos

termos positivos: $(7)(-1)(2)$, $(1)(0)(-1)$, $(-9)(15)(2)$

termos negativos: $(-1)(-1)(-9)$, $(2)(1)(2)$, $(7)(0)(15)$

$$D = \begin{vmatrix} 7 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 15 \\ -9 & 0 & 2 \end{vmatrix} = (7)(-1)(2) + (1)(0)(-1) + (-9)(15)(2) - (-1)(-1)(-9) - (2)(1)(2) - (7)(0)(15) = -279$$

Para resolver as três equações simultâneas, substituiremos a primeira, a segunda ou a terceira coluna na matriz coeficiente pelo vetor constante:

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 15 & 2 & -1 \\ 112 & -1 & 15 \\ -22 & 0 & 2 \end{vmatrix}}{D} = \frac{-1.116}{-279} = 4$$

$$y = \frac{\begin{vmatrix} 7 & 15 & -1 \\ 1 & 112 & 15 \\ -9 & -22 & 2 \end{vmatrix}}{D} = \frac{837}{-279} = -3$$

$$z = \frac{\begin{vmatrix} 7 & 2 & 15 \\ 1 & -1 & 112 \\ -9 & 0 & -22 \end{vmatrix}}{D} = \frac{-1.953}{-279} = 7$$

(a) As linhas de 3 até 10 da planilha são para a solução de duas equações simultâneas. A matriz coeficiente está nas colunas A e B. O vetor constante está na coluna C, e a solução está na coluna D. O denominador é calculado na célula A7. Monte uma planilha como a que se segue e utilize-a para reproduzir o exemplo que segue as Eqs. 20-7. Você pode usar essa planilha para qualquer problema 2 × 2.

(b) As linhas 13 até 28 da planilha resolvem três equações simultâneas. A matriz coeficiente está nas colunas A, B e C. O vetor constante está na coluna D, e a solução está na coluna E. O denominador é calculado na célula A19. Monte uma planilha como a que se segue para reproduzir o exemplo 3 × 3.

	A	B	C	D	E
1	Planilhas eletrônicas para a resolução de 2 ou 3 equações simultâneas pela regra de Cramer				
2					
3	Matriz coeficiente (2×2)		Vetor constante	Vetor solução	
4	3	−1	5	2	
5	−2	10	6	1	
6	Denominador = determinante da matriz coeficiente =				
7	28				
8	A7 = A4*B5-B4*A5				
9	D4 = (C4*B5-C5*B4)/A7				
10	D5 = (A4*C5-C4*A5)/A7				
11					
12					
13	Matriz coeficiente (3×3)			Vetor constante	Vetor solução
14	7	2	−1	15	4
15	1	−1	15	112	−3
16	−9	0	2	−22	7
17					
18	Denominador = determinante da matriz coeficiente =				
19	−279				
20					
21	A19 = A14*B15*C16+A15*B16*C14+B14*C15*A16–C14*B15*A16				
22		–B14*A15*C16–C15*B16*A14			
23	E14 = (D14*B15*C16+D15*B16*C14+B14*C15*D16–C14*B15*D16				
24		–B14*D15*C16–C15*B16*D14)/A19			
25	E15 = (A14*D15*C16+A15*D16*C14+D14*C15*A16–C14*D15*A16				
26		–D14*A15*C16–C15*D16*A14)/A19			
27	E16 = (A14*B15*D16+A15*B16*D14+B14*D15*A16–D14*B15*A16				
28		–B14*A15*D16–D15*B16*A14)/A19			

Planilha eletrônica para sistemas solúveis de duas ou três equações lineares simultâneas

20-7. Dados espectroscópicos de três indicadores azul de timol (TB), azul de semitimol (STB) e azul de metiltimol (MTB) estão apresentados na tabela a seguir. Uma solução contendo TB, STB e MTB em uma cubeta de 1,000 cm teve absorvâncias de 0,806 em 455 nm, 0,395 em 485 nm e 0,234 em 545 nm. Use sua planilha 3 × 3 do problema anterior para encontrar as concentrações de TB, STB e MTB na mistura.

	ε (M^{-1} cm^{-1})		
λ (nm)	TB	STB	MTB
455	4,800	11,100	18,900
485	7,350	11,200	11,800
545	36,400	13,900	4,450

Dados de S. Kiciak, H. Gontarz, and E. Krzyżanowska. *Talanta* **1995**, *42*, 1245.

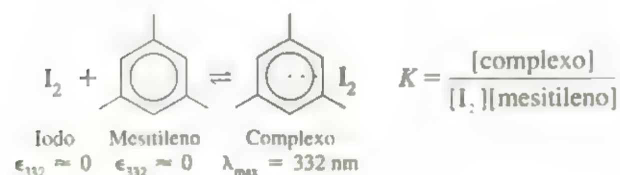
Medindo uma Constante de Equilíbrio

20-8. O composto P foi titulado com X, formando o complexo PX. Foi preparada uma série de soluções, com a concentração total de P permanecendo fixa em $1,00 \times 10^{-5}$ M. Tanto P quanto X não possuem absorvância visível, porém PX tem uma absorção máxima em 437 nm. A tabela que se segue mostra como a absorvância em 437 nm numa célula de 5,00 cm depende da concentração total de X adicionado $X(X_T = [X] + [PX])$.

X_T (M)	A	X_T (M)	A
0	0,000	0,0200	0,535
0,00200	0,125	0,0400	0,631
0,00400	0,213	0,0600	0,700
0,00600	0,286	0,0800	0,708
0,00800	0,342	0,100	0,765
0,0100	0,406		

(a) Faça um diagrama de Scatchard de $\Delta A/[X]$ versus ΔA. Nesse diagrama, [X] refere-se às espécies X, e não a X_T. Entretanto, como $X_T >> [P]$, podemos dizer seguramente que $[X] \approx X_T$ nesse experimento.
(b) A partir da inclinação do gráfico, encontre a constante de equilíbrio, *K*.

20-9. O iodo reage com o mesitileno para formar um complexo com um máximo de absorção em 332 nm em solução de CCl_4:



$$K = \frac{[\text{complexo}]}{[I_2][\text{mesitileno}]}$$

(a) Sabendo que o produto absorve em 332 nm mas nenhum reagente tem absorvância significativa nesse comprimento de onda, use a constante de equilíbrio, *K*, e a lei de Beer para mostrar que

$$\frac{[A]}{[\text{mesitileno}][I_2]_{tot}} = K\epsilon - \frac{KA}{[I_2]_{tot}}$$

onde *A* é a absorvância em 332 nm, ϵ é a absortividade molar do complexo em 332 nm, [mesitileno] é a concentração de mesitileno livre e $[I_2]_{tot}$ é a concentração total de iodo na solução (= $[I_2]$ + [complexo]). Admita que o caminho óptico da célula seja de 1,000 cm.
(b) Aqui estão os dados espectrofotométricos para essa reação:

$[\text{Mesitileno}]_{tot}$ (M)	$[I_2]_{tot}$ (M)	Absorvância em 332 nm
1,690	$7{,}817 \times 10^{-5}$	0,369
0,9218	$2{,}558 \times 10^{-4}$	0,822
0,6338	$3{,}224 \times 10^{-4}$	0,787
0,4829	$3{,}573 \times 10^{-4}$	0,703
0,3900	$3{,}788 \times 10^{-4}$	0,624
0,3271	$3{,}934 \times 10^{-4}$	0,556

Dados de P. J. Ogren and J. R. Norton, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, A130.

Como $[\text{mesitileno}]_{tot} >> [I_2]$, podemos dizer que [mesitileno] $\approx [\text{mesitileno}]_{tot}$. Prepare um gráfico de $A/([\text{mesitileno}][I_2]_{tot})$ versus $A/[I_2]_{tot}$ e encontre a constante de equilíbrio e a absortividade molar do complexo.

Método da Variação Contínua

20-10. *Método da variação contínua.* Monte um gráfico de absorvância versus fração de tiocianato para os dados da tabela a seguir.

mL de solução de Fe^{3+}	mL de solução de SCN	Absorvância em 455 nm
30,00	0	0,001
27,00	3,00	0,122
24,00	6,00	0,226
21,00	9,00	0,293
18,00	12,00	0,331
15,00	15,00	0,346
12,00	18,00	0,327
9,00	21,00	0,286
6,00	24,00	0,214
3,00	27,00	0,109
0	30,00	0,002

Nota: Solução de Fe^{3+}: $Fe(NO_3)_3$ 1,00 mM + HNO_3 10,0 mM. Solução de SCN^-: KSCN 1,00 mM + HCl 15,0 mM.
Dados de Z. D. Hill and P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162.

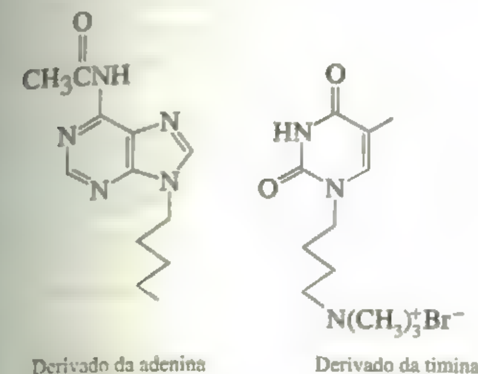
(a) Qual é a estequiometria da espécie predominante de $Fe(SCN)_n^{3-n}$?
(b) Por que o pico não é tão acentuado como o da Fig. 20-6?
(c) Por que uma solução contém solução 10,0 mM de ácido e outra contém 15,0 mM de ácido?

20-11. *Simulando um diagrama de Job.* (Este é um problema longo, a menos que você use planilha eletrônica.) Considere a reação $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$, para a qual $K = [AB_2]/[A][B]^2$. Suponha que são preparadas as seguintes misturas de A e B em uma concentração total e fixa de 10^{-4} M.

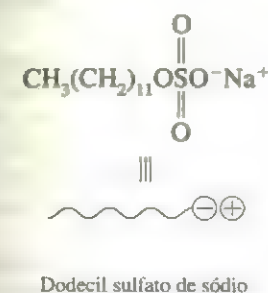
$[A]_{total}$ (M)	$[B]_{total}$ (M)	$[A]_{total}$ (M)	$[B]_{total}$ (M)
$1{,}00 \times 10^{-5}$	$9{,}00 \times 10^{-5}$	$5{,}00 \times 10^{-5}$	$5{,}00 \times 10^{-5}$
$2{,}00 \times 10^{-5}$	$8{,}00 \times 10^{-5}$	$6{,}00 \times 10^{-5}$	$4{,}00 \times 10^{-5}$
$2{,}50 \times 10^{-5}$	$7{,}50 \times 10^{-5}$	$7{,}00 \times 10^{-5}$	$3{,}00 \times 10^{-5}$
$3{,}00 \times 10^{-5}$	$7{,}00 \times 10^{-5}$	$8{,}00 \times 10^{-5}$	$2{,}00 \times 10^{-5}$
$3{,}33 \times 10^{-5}$	$6{,}67 \times 10^{-5}$	$9{,}00 \times 10^{-5}$	$1{,}00 \times 10^{-5}$
$4{,}00 \times 10^{-5}$	$6{,}00 \times 10^{-5}$		

(a) Prepare um planilha para encontrar a concentração de AB para cada mistura, para as constantes de equilíbrio de $K = 10^6$, 10^7 e 10^8. Uma boa forma de fazer isso é entrar com os valores de $[A]_{total}$ e $[B]_{total}$ nas colunas A e B, respectivamente. A seguir, coloque o valor de prova (estimativa) de $[AB_2]$ na coluna C. A partir das equações de balanço de massa $[A]_{total} = [A] + [AB_2]$ e $[B]_{total} = [B] + 2[AB_2]$, podemos escrever $K = [AB_2]/[A][B]^2 = [AB_2]/\{([A]_{total} - [AB_2])([B]_{total} - 2[AB_2]^2)\}$. Na coluna D entre com o quociente da reação $[AB_2]/[A][B]^2$. Por exemplo, a célula D2 tem a fórmula "=C2/(A2 − C2)(B2 − 2*C2)^2)". A seguir, varie o valor de $[AB_2]$ na célula C2 por tentativa e erro sistemáticos até que o quociente da reação na célula D2 seja igual à constante de equilíbrio desejada (tal como 10^8). (Se a sua planilha tiver uma função de busca, você pode pedir a ela para variar a célula C2 automaticamente até que a célula D2 tenha o valor numérico desejado.)
(b) Prepare um gráfico pelo método da variação contínua no qual você colocará $[AB_2]$ versus fração molar de A para cada constante de equilíbrio. Explique as formas das curvas.

20-12. Um estudo foi conduzido com derivados das bases nucleotídicas adenina e timina do ácido desoxirribonucléico (ADN), ligadas dentro das micelas em solução aquosa.



Derivado da adenina   Derivado da timina



Dodecil sulfato de sódio

O dodecil sulfato de sódio é um surfactante que forma micelas com longas cadeias de hidrocarbonetos apontadas para dentro e grupos iônicos expostos à água, como na Fig. 12-11. Há uma hipótese de que as bases podem formar um complexo por ligação de hidrogênio 1:1 no interior da micela, como elas fazem no ADN.

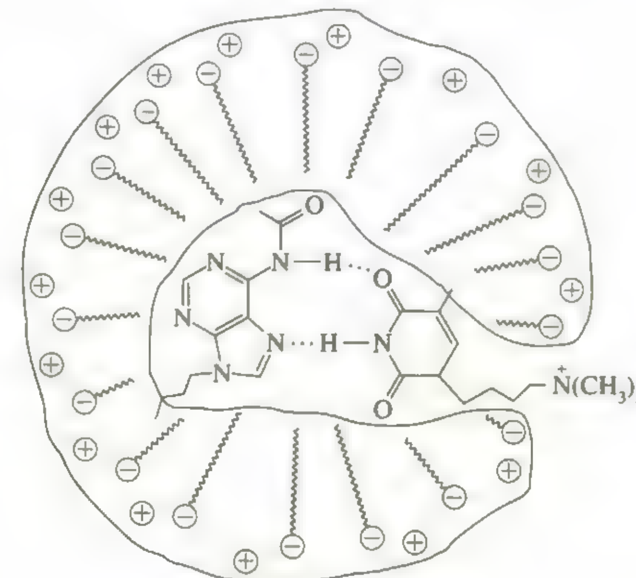
Para testar a hipótese, foram misturadas alíquotas de 5,0 mM do derivado da adenina com alíquotas de 5,0 mM do derivado da timina nas proporções mostradas na tabela a seguir. Cada solução também continha solução 20 mM de dodecil sulfato de sódio para formar as micelas. A concentração do produto, medida por ressonância magnética nuclear também está mostrada na tabela. Os resultados estão coerentes com a formação de um complexo 1:1 entre as bases? Explique sua resposta.

Volume de adenina (mL)	Volume de timina (mL)	Concentração de produto (mM)
0,450	0,050	0,118 ± 0,009
0,400	0,100	0,202 ± 0,038
0,350	0,150	0,265 ± 0,021
0,300	0,200	0,307 ± 0,032
0,250	0,250	0,312 ± 0,060
0,200	0,300	0,296 ± 0,073
0,150	0,350	0,260 ± 0,122
0,100	0,400	0,187 ± 0,110
0,050	0,450	0,103 ± 0,104

Luminescência e Teste Imunológico

20-13. A Fig. 20-15 não estabelece onde está colocado o sensor da respiração. A concentração de O_2 no sensor é maior quando uma pessoa exala ou inala? Explique sua resposta.

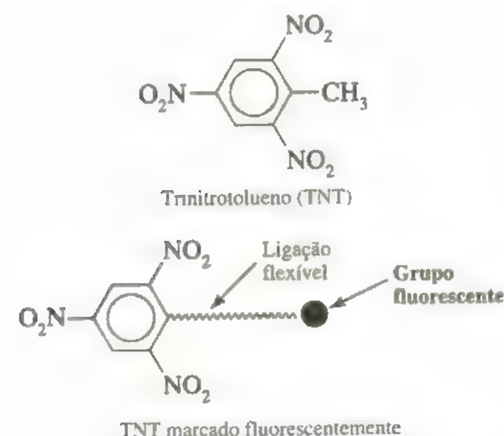
20-14. Explique como a amplificação do sinal em um teste imunoenzimático é alcançada.



Par de ligações de hidrogênio dentro da micela com cadeias de hidrocarbonetos ancorando as bases para a micela

20-15. Qual é a vantagem de uma medida de emissão por tempo determinado com o Eu^{3+} versus a medida de fluorescência de cromóforos orgânicos?

20-16. Este problema descreve um teste imunológico para explosivos como o trinitrotolueno (TNT). O teste pode ser usado para o monitoramento ambiental ou como um "farejador" de ar em aeroportos.[16]



Trinitrotolueno (TNT)

TNT marcado fluorescentemente

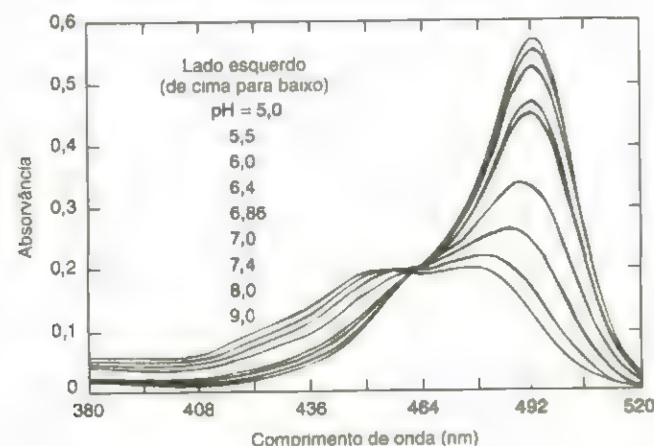
1. Foi preparada uma coluna que continha anticorpos ligados covalentemente ao TNT. O TNT marcado fluorescentemente passou por essa coluna para saturar todos os anticorpos com o TNT marcado. A coluna foi lavada com excesso de solvente até que nenhuma fluorescência fosse detectada na saída.
2. Foi puxado ar contendo vapores de TNT através de um mecanismo de amostragem que concentrou os traços de vapores gasosos em água destilada.
3. Foram injetadas alíquotas de água do amostrador dentro da coluna de anticorpos. A intensidade da fluorescência do líquido que sai da coluna foi proporcional à concentração de TNT na água do amostrador numa faixa de 20 a 1.200 ng/mL.

Desenhe figuras mostrando o estado da coluna nas Etapas 1 e 3 e explique como funciona esse detector.

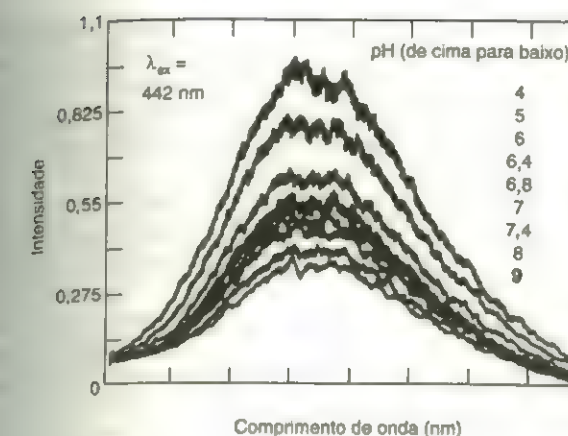
20-17. Este problema descreve como funciona o sensor de pH de fibra óptica do início do Capítulo 10. A ponta da fibra óptica contém um cromóforo altamente fluorescente, a fluoresceína, incorporado dentro de um polímero. O espectro de absorção do cromóforo fluoresceína tem um ponto isosbéstico em 461 nm (veja a figura a seguir). Em comprimentos de onda menores, a absorvância diminui com o aumento do pH. Em comprimentos de onda maiores, a absorvância aumenta com o aumento do pH.

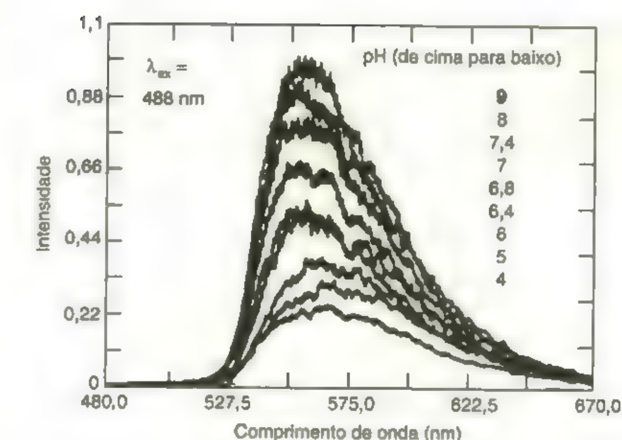
(a) A seguir são apresentadas figuras dos espectros de emissão de fluorescência do polímero presente na ponta do sensor. Quando o comprimento de onda de excitação é 442 nm, a intensidade de fluorescência diminui com o aumento do pH. Quando o comprimento de onda de excitação é 488 nm, a intensidade de fluorescência aumenta com o aumento do pH. Explique o porquê disto.

(b) O gráfico a seguir mostra a razão de intensidade de fluorescência em dois comprimentos de onda, com excitação em 488 nm. (As razões são usadas porque elas são razoavelmente constantes de experimento para experimento, enquanto a intensidade absoluta em um comprimento de onda é difícil de ser reproduzida.) Explique a forma dessa curva e explique como a fibra óptica pode ser utilizada para medir o pH.

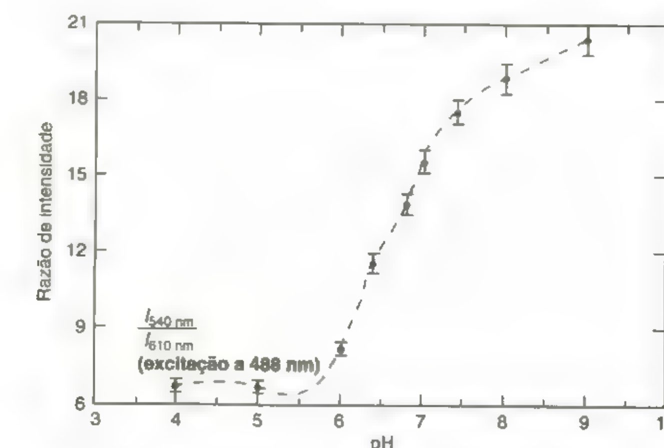


Espectro de absorção do monômero *N*-fluoresceinilacrilamida em função do pH. [De W. Tan, S.-Y Shi, S. Smith, D. Birnbaum, and R. Kopelman, *Science* **1992**, *258*, 778.]



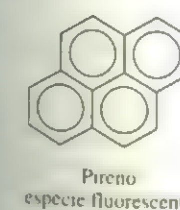


Intensidade de fluorescência da ponta do polímero do sensor de fibra óptica mostrado no início do Capítulo 10. [De W. Tan, S.-Y Shi, S. Smith, D. Birnbaum, and R. Kopelman, *Science* **1992**, *258*, 778.]

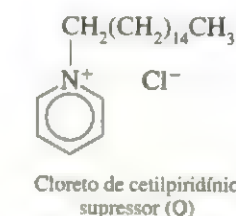


Curva de calibração mostrando a relação da razão da intensidade de fluorescência com o pH. [De W. Tan, S.-Y Shi, S. Smith, D. Birnbaum, and R. Kopelman, *Science* **1992**, *258*, 778.]

20-18. *Supressão da fluorescência nas micelas.* Considere uma solução aquosa com alta concentração de micelas (Fig. 12-11) e relativamente baixas concentrações de pireno, molécula fluorescente, e de um supressor (cloreto de cetilpiridínio, denominado Q), ambos os quais se dissolvem nas micelas.



Pireno
espécie fluorescente



Cloreto de cetilpiridínio
supressor (Q)

A supressão ocorre se o pireno e Q estiverem na mesma micela. Sejam [Q] a concentração total do supressor e [M] a concentração das micelas. O número médio de supressores por micela é $\overline{Q}$ = [Q]/[M]. Admita que Q seja distribuído aleatoriamente entre as micelas; assim, a probabilidade de uma determinada micela ter *n* moléculas de Q é dada pela *distribuição de Poisson*:[17]

$$\text{probabilidade de } n \text{ moléculas de Q na micela} = P_n = \frac{\overline{Q}^n}{n!}e^{-\overline{Q}} \quad (1)$$

onde *n!* é *n* fatorial (= $n[n-1][n-2]...[1]$). A probabilidade de que não haja moléculas de Q em uma micela é a probabilidade de 0 moléculas de Q na micela =

$$\frac{\overline{Q}^0}{0!}e^{-\overline{Q}} = e^{-\overline{Q}} \quad (2)$$

porque $0! \equiv 1$.

Sejam I_0 a intensidade de fluorescência do pireno na ausência de Q e I_Q a intensidade na presença de Q (ambas medidas na mesma concentração de micelas). O quociente I_Q/I_0 deve ser $e^{-\bar{Q}}$, que é a probabilidade de que uma micela não possua uma molécula supressora. Substituindo $\bar{Q}$ = [Q]/[M], temos

$$I_Q/I_0 = e^{-\bar{Q}} = e^{-[Q]/[M]} \qquad (3)$$

As micelas são feitas da molécula surfactante, dodecil sulfato de sódio (mostrada no Problema 20-12). Quando o surfactante é adicionado a uma solução, nenhuma micela é formada até seja alcançada uma concentração mínima, chamada de *concentração crítica de micela* (CCM). Quando a concentração total de surfactante, [S], excede a concentração crítica, o surfactante encontrado nas micelas é [S] − [CCM]. A concentração molar das micelas é

$$[M] = \frac{[S]-[CCM]}{N_{méd}} \qquad (4)$$

onde $N_{méd}$ é o número médio de moléculas de surfactante em cada micela.

Combinando as Eqs. 3 e 4, tem-se uma expressão para a fluorescência em função da concentração total de supressor, [Q]:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_Q}\right) = \frac{[Q]N_{méd}}{[S]-[CCM]} \qquad (5)$$

Medindo a intensidade de fluorescência em função de [Q] em [S] fixo, podemos encontrar o número médio de moléculas de S por micela se soubermos a concentração crítica de micela (que é facilmente medida em soluções de S). A tabela dá dados para a solução 3,8 μM de pireno em uma solução micelar com uma concentração total de dodecil sulfato de sódio [S] = 20,8 mM.

(a) Se as micelas não estiverem presentes, pode-se esperar a supressão, pela equação de Stern-Volmer (20-25). Mostre que o gráfico I_0/I_Q versus [Q] não é linear.

(b) A concentração crítica de micela é 8,1 mM. Prepare um gráfico de $\ln(I_0/I_Q)$ versus [Q]. Use a Eq. 4 para encontrar $N_{méd}$, o número médio de moléculas de dodecil sulfato de sódio por micela.

(c) Encontre a concentração de micelas, [M], e o número médio de moléculas de Q por micela, $\bar{Q}$, quando [Q] = 0,200 mM.

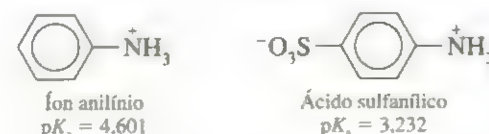
(d) Calcule as frações de micelas contendo 0, 1 e 2 moléculas de Q quando [Q] = 0,200 mM.

Q (μM)	I_0/I_Q	Q (μM)	I_0/I_Q	Q (μM)	I_0/I_Q
0	1	158	2,03	316	4,04
53	1,28	210	2,60	366	5,02
105	1,61	262	3,30	418	6,32

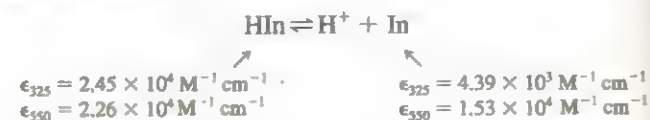
Dados de M. F. R. Prieto, M. C. R. Rodríguez, M. M. González, A. M. R. Rodríguez, and J. C. M. Fernández, *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 662.

Juntando as Peças

20-19. Foi preparada uma solução com a mistura de 25,00 mL de solução 0,080 0 M de anilina, 25,00 mL de solução 0,0600 M de ácido sulfanílico e 1,00 mL de solução $1,23 \times 10^{-4}$ M de HIn



e, a seguir, com a diluição de 100,0 mL. (HIn significa o indicador protonado.)



A absorvância medida em 550 nm em uma célula de *5,00 cm* foi 0,110. Encontre o pK_a do HIn.

Notas e Referências

1. Medidas espectrofotométricas precisas de pH e p*K* com indicadores foram descritas para medidas feitas em laboratório por H. Yamazaki, R. P. Sperline e H. Freiser, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2720 e para medidas de campo por J. A. Breland II and R. H. Byrne, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2306.

2. Um procedimento (e experimento escolar) para a determinação simultânea de mais de dois componentes utilizando medidas em um número maior de comprimentos de onda do que de componentes desconhecidos é descrito por G. Dado and J. Rosenthal, *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 797.

3. Sob certas condições, é possível para uma solução com mais de duas espécies principais exibir um ponto isosbéstico. Veja D. V. Stynes, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 453.

4. Para uma excelente discussão sobre a medição de constantes de equilíbrio, veja R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.* **1967**, *44*, 647.

5. G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 660.

6. D. A. Deranieau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044.

7. A obtenção de constantes de equilíbrio a partir de gráficos de variação contínua é descrita por E. Bruneau, D. Lavabre, G. Levy and J. C. Micheau, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 833; W. Likussar and D. F. Boltz, *Anal Chem.* **1971**, *43*, 1265; e V. M. S. Gil and N. C. Oliveira, *J. Chem. Ed* **1990**, *67*, 473.

8. M. Valcarcel and M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis* (Chichester, UK: Ellis Horwood, 1987).

9. S. J. Gee, B. D. Hammock, and J. M. Van Emon, *Environmental Immunochemical Analysis for Detection of Pesticides and Other Chemicals: A User's Guide* (Westwood, NJ: Noyes Publications, 1997); J. M. Van Emon and V. Lopez-Avila, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 79A; A Dzgoev, M. Mecklenburg, P.-O. Larsson, and B. Danielsson, *Anal Chem.* **1996**, *68*, 3364; D. W. Watts, J. M. Novak, and R. L. Pfeiffer, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1116; A. B. Crockett, H. D. Craig, and T. F. Jenkins, *Am. Environ. Lab.*, May 1997, p. 27.

10. *Chem. Eng. News*, 21 April 1997, p. 9.

11. E. P. Diamandis and T. K. Christopoulos, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1152A. T. Ståhlberg, E. Markela, H. Mikola, P. Mottram, and I. Hemmila. *Am. Lab.*, December 1993, p. 15.

12. G. J. Meyer, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 652; B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737; A. Hagfeldt and M. Gratzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49; M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382; R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, and G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741.

13. Os elétrons de valência de um semicondutor estão em uma banda de níveis de energia chamada *banda de valência*. Os elétrons de maior energia na *banda de condução* são livres para vagarem pelo material original. Os artigos que tratam da fotoquímica nas superfícies de semicondutores incluem A. B. Ellis, R. J. Brainard, K. D. Kepler, D. E. Moore, E. J. Winder, T. F. Kuech and G. C. Lisensky, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 680; A.J. Bard and M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141; B. Parkinson, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 338; M. S. Wrighton, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 335; H. O. Finklea, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 325; J. A. Turner, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 327; M. T. Spitler, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 330; e A. B. Ellis, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 332.

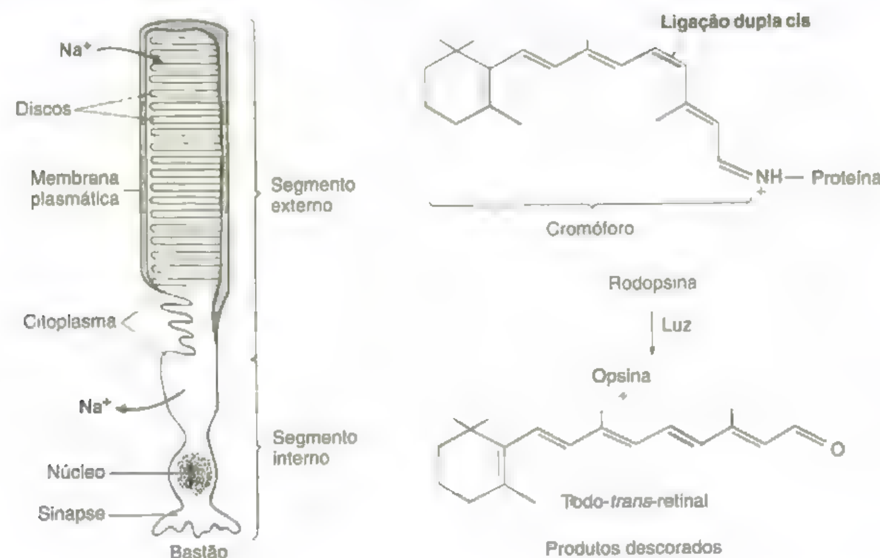
14. Y. Shen and B. P. Sullivan, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 685; J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 690; A. Mills, A. Lepre, B. R. C. Theobald, E. Slade, and B. A. Murrer, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2842.

15. Uma excelente demonstração de sala de aula da supressão da luminescência do Ru(II) pelo O_2 é descrita por K. A. Kneas, W. Xu, J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 696.

16. J. P. Whelan, A. W. Kusterbeck, G. A. Wemhoff, R. Bredehorst, and F. S. Ligler, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3561; U. Narang, P. R. Gauger, and F. S. Ligler, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2779.

17. Uma distribuição de Poisson é válida quando (a) todos os resultados possíveis são aleatórios e independentes um do outro, (b) o valor máximo possível de *n* é um número grande e (c) o valor médio de *n* é uma fração pequena do valor máximo possível.

O Fotorreceptor Mais Importante



A retina na parte de trás de cada um de seus olhos contém células fotossensíveis chamadas *bastões* e *cones* que são sensíveis a variações de níveis de luz sobre sete ordens de magnitude. A luz que incide nessas células é traduzida em impulsos nervosos que são transmitidos via nervo óptico ao cérebro. Os bastões detectam a opacidade da luz mas não distinguem as cores. Os cones operam em luz brilhante e nos fornecem a visão das cores.

Uma pilha de cerca de 1.000 *discos* em cada bastão contém a proteína *rodopsina*, sensível à luz, na qual o cromóforo 11-*cis*-retinal (da vitamina A) é fixado à proteína *opsina*. Quando a luz é absorvida pela rodopsina, uma série de transformações rápidas libera todo-*trans*-retinal. Neste estágio, o pigmento é *descorado* (perde toda a cor) e não responde mais à luz até o retinal se isomerizar de volta à forma 11-*cis* e recombinar-se com a proteína.

No escuro, há um fluxo contínuo de 10^9 íons de Na^+ por segundo para fora do segmento interno das células de bastão, através do meio de divisão, e dentro do segmento externo da célula. Um processo dependente de energia usa adenosina trifosfato (ATP) e oxigênio para bombear o Na^+ para fora da célula. Outro processo envolvendo uma molécula chamada GMP cíclico mantém as barreiras do segmento externo abertas para os íons fluírem de volta para dentro da célula. Quando a luz é absorvida e a rodopsina é descorada, uma série de reações induz à destruição do GMP cíclico e ao fechamento do canal através do qual o Na^+ flui para dentro da célula. Um simples fóton reduz em 3% a corrente de íons — correspondendo a um decréscimo na corrente de 3×10^7 íons por segundo. Essa *amplificação* é maior que a de um tubo fotomultiplicador, que é um dos fotodetectores mais sensíveis feitos pelo homem! A corrente de íons retorna a seu valor no escuro quando a proteína e o retinal recombinam e o GMP cíclico é restaurado à sua concentração inicial. Uma grande quantidade de trabalhos continua para serem feitos antes que o processo de transdução da luz em impulsos nervosos seja totalmente entendido.

CAPÍTULO 21

Espectrofotômetros

Em um espectrofotômetro, o detector, assim como o seu olho, produz sinais elétricos quando atingido por fótons. Este capítulo examina o funcionamento do espectrofotômetro e introduz a espectroscopia com transformada de Fourier. Ao longo do texto, também discutiremos princípios analíticos baseados nas fibras ópticas. Para começar, veremos algumas coisas sobre óptica.

21-1 Interação da Luz com a Matéria

O que acontece com a luz quando ela atinge uma amostra? Considere o sólido na Fig. 21-1, que absorve parte da luz que o atinge. A energia radiante da luz incidente na primeira superfície é chamada de P_0. *Energia radiante* (também chamada de *intensidade*) refere-se à energia por segundo que atinge cada unidade de área e possui unidade de watts por metro quadrado (W/m^2). Na primeira superfície, parte da energia radiante (R_1) é refletida de volta à fonte e parte (P_1) penetra na amostra. Enquanto essa fração de energia radiante move-se através da amostra, parte da energia é absorvida, e a energia radiante P_2 ($< P_1$) atinge a segunda superfície. Neste ponto, parte da energia (R_2) é refletida e parte (P) é transmitida para fora da amostra para emergir do outro lado. As reflexões internas continuam indefinidamente. Parte de R_2 é absorvida enquanto se move de volta à primeira superfície. Aqui, parte desse raio que retorna é refletida de volta para dentro da amostra (para a esquerda, na figura). As reflexões internas continuam indefinidamente, porém a energia envolvida vai ficando menor com as sucessivas passagens, tornando-se desprezível após vários ciclos.

Transmissão, Absorção, Reflexão e Dispersão

Quatro coisas podem ocorrer à luz que colide na amostra na Fig. 21-1:

1. Parte da luz é *transmitida* através da amostra. A **transmitância** medida no laboratório é a fração da luz incidente que emerge do outro lado:

$$\textit{Transmitância externa:} \quad T = \frac{P}{P_0} \quad \leftarrow \text{Isto é o que medimos no laboratório} \tag{21-1}$$

2. Parte da luz é *absorvida* pelo material. O Boxe 19-1 mostrou que há uma relação exponencial entre a energia absorvida dentro da amostra e o caminho óptico, *b*, da amostra

$$\textit{Transmitância interna:} \quad \frac{P_2}{P_1} = e^{-\alpha b} \tag{21-2}$$

onde α é uma propriedade da amostra chamada **coeficiente de absorção** e costuma ter a unidade de centímetros recíprocos, cm^{-1}. As energias radiantes P_1 e P_2 definidas na Fig. 21-1 representam a luz *dentro* da amostra. Se $\alpha = 1\ cm^{-1}$, a energia radiante decai a 1/e vezes de seu valor inicial após atravessar um caminho óptico de 1 cm. Quanto maior o coeficiente de absorção, mais luz é absorvida.

Se um material contiver absorventes distintos (tais como moléculas dissolvidas), o coeficiente de absorção será proporcional à concentração dos absorventes e à sua absortividade.

3. Parte da luz é *refletida* em cada superfície e acaba saindo da amostra em direção à fonte luminosa.

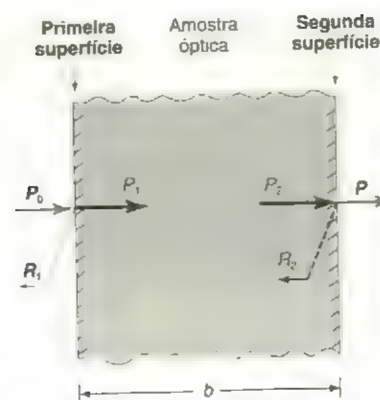


Fig. 21-1 A luz da energia radiante P_0 incide na primeira superfície da amostra, cuja espessura é b. A energia radiante R_1 é refletida e a energia radiante P_1 entra na amostra. Alguma quantidade de P_1 é absorvida assim que caminha pela amostra, e a potência P_2 chega na segunda superfície. Ali, a potência P é transmitida e a potência R_2 é refletida.

4. Parte da luz é *dispersa* para o lado. Se a amostra é líquida, a luz pode se dispersar pelas partículas suspensas ou por grandes solutos tais como as proteínas ou micelas. Se a amostra é um sólido feito de partículas microcristalinas* compactadas, a dispersão ocorre nos limites entre as partículas (chamadas de *grãos de contorno*) ou em lacunas microscópicas entre as partículas. Se a dispersão for significativa, então a Eq. 21-2 é modificada como se segue:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-(\alpha_a + \alpha_s)b} \tag{21-3}$$

onde α_a é o coeficiente de absorção verdadeiro e $\boldsymbol{\alpha_s}$ descreve a perda da luz transmitida devido à dispersão.

A grandeza P_2/P_1 na Eq. 21-2 é a *transmitância interna* da amostra. Ela é a fração da energia radiante dentro da amostra que é transmitida através do material. A transmitância medida (*externa*) é P/P_0. **Absortância*** é a fração de radiação incidente absorvida pela amostra. Na ausência de dispersão, a absortância é dada por

$$\textit{Absortância:} \quad a = \frac{P_1 - P_2}{P_0} \tag{21-4}$$

onde $P_1 - P_2$ é a energia radiante absorvida pela amostra. Na ausência de dispersão, a transmitância, a absortância e a **refletância** (R, a fração de P_0 que é refletida) devem somar a unidade:

$$T + a + R = 1 \tag{21-5}$$

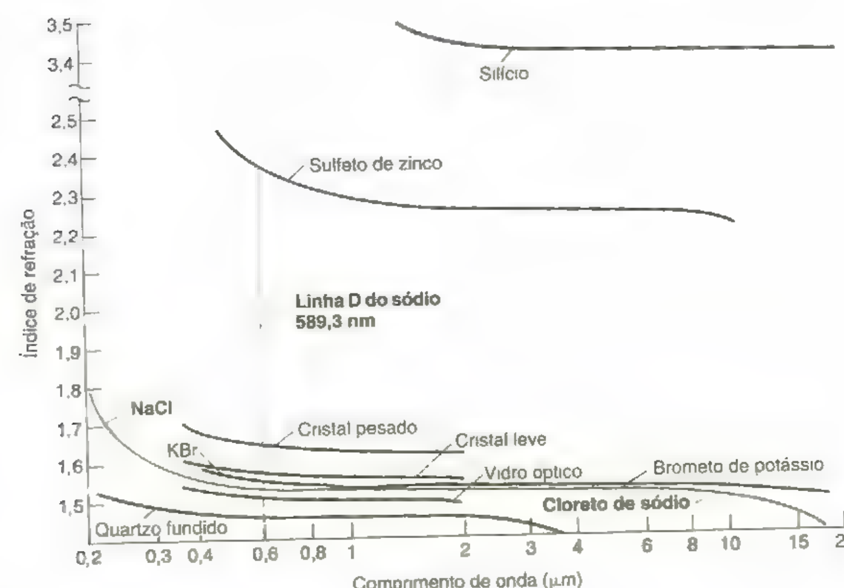


Fig. 21-2 Dependência do índice de refração com o comprimento de onda. A escala de comprimentos de onda é logarítmica.

*Um exemplo de um sólido policristalino é a pastilha de KBr usada em espectroscopia de infravermelho, descrita na Seção 19-3.

*Três termos confusos:
a = absortância = fração de luz absorvida pela amostra
α = coeficiente de absorção (na Eq. 21-2)
A = absorvância (= − log T, Eq. 19-5)

Quanto Maior a Diferença no Índice de Refração numa Interface, Mais Luz É Refletida

A velocidade da luz em um meio de **índice de refração** n é c/n, onde c é a velocidade da luz no vácuo. Assim, no vácuo, $n = 1$. O índice de refração de um material é uma função do comprimento de onda da luz (Fig. 21-2) e da temperatura. O índice é freqüentemente medido a 20 °C no comprimento de onda da linha D do sódio (λ = 589,3 nm). São apresentados na Tabela 21-1 valores representativos do índice de refração.

Lembre-se de que $\lambda\nu = c$. Quando a luz passa de um meio ao outro, a freqüência é constante, porém λ se modifica se n sofrer alguma modificação.

Quando a luz passa de um meio ao outro*, sua trajetória é curva, como mostrado na Fig. 21-3. Esse fenômeno, chamado **refração**, é descrito pela **lei de Snell**.

$$\textit{Lei de Snell:} \quad n_1 \operatorname{sen}\theta_1 = n_2 \operatorname{sen}\theta_2 \tag{21-6}$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos dois meios e θ_1 e θ_2 são os ângulos definidos na Fig. 21-3.

EXEMPLO A Refração da Luz pela Água

A luz visível viaja do ar (meio 1) para a água (meio 2) em um ângulo de 45° (θ_1 na Fig. 21-3). Em qual ângulo, θ_2, o raio de luz passa pela água?

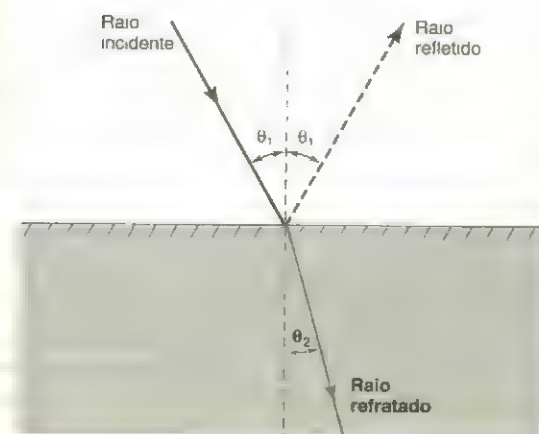


Fig. 21-3 Ilustração da lei de Snell: n_1 sen θ_1 = n_2 sen θ_2. Quando a luz passa do ar para qualquer meio, quanto maior for o índice de refração do meio, menor será θ_2.

Tabela 21-1 Índice de Refração em 589,3 nm (linha D do sódio)

Substância	Índice de refração
Vácuo	1
Ar (0°C, 1 atm)	1,00029
Água	1,33
Etanol	1,36
Pentano	1,36
Fluoreto de magnésio	1,38
Sílica fundida	1,46
Tetracloreto de carbono	1,47
Benzeno	1,50
Cloreto de sódio	1,54
Brometo de potássio	1,56
Dissulfeto de carbono	1,63
Bromo	1,66
Cloreto de prata	2,07
Sulfeto de zinco	2,36
Iodo	3,34

SOLUÇÃO O índice de refração do ar é próximo de 1, e da água, ~1,33 (Tabela 21-1). Utilizando a lei de Snell, encontramos

$$(1{,}00)(\operatorname{sen}45°) = (1{,}33)(\operatorname{sen}\theta_2) \quad \Rightarrow \quad \theta_2 = 32°$$

Qual é θ_2 se o raio incidente é perpendicular à superfície (isto é, θ_1 = 0°)?

$$(1{,}00)(\operatorname{sen}0°) = (1{,}33)(\operatorname{sen}\theta_2) \quad \Rightarrow \quad \theta_2 = 0°$$

Um raio perpendicular não é refratado.

Uma superfície completamente lisa reflete a luz com ângulo igual ao ângulo incidente, como está mostrado na Fig. 21-3. A reflexão da luz neste ângulo é chamada de **reflexão especular**. As superfícies verdadeiras são um pouco ásperas e refletem parte da luz em todas as direções. A reflexão em outro ângulo que não o de incidência é chamada de **reflexão difusa**.

Várias substâncias podem ser analisadas no campo com fitas de teste que mudam de cor na presença do constituinte em análise. *Quando a absorvância de uma fita de teste aumenta em algum comprimento de onda, a reflexão da fita diminui nesse comprimento de onda.* A reflexão difusa da fita de teste é medida através de um reflectômetro

*A Prancha 18 (encarte em cores) é um exemplo maravilhoso dos diferentes processos físicos que podem ocorrer quando a luz passa por um cristal.

portátil em dois comprimentos de onda fornecidos por diodos emissores de luz. A seguir estão apresentados exemplos de faixas de medidas analíticas com fitas de teste:

Constituinte	Faixa (mg/L)
Cromato	1-45
Formaldeído	1-45
Chumbo	20-200
Nitrito	0,5-25
Sulfito	10-200

Sistema refletoquântico de EM Science, Gibbstown, NJ.

O restante de nossa discussão se aplica à reflexão especular de uma superfície completamente lisa.

Para um raio de luz perpendicular se deslocando do meio 1 para o meio 2 ($\theta_1 = \theta_2 = 0°$), a razão entre a energia radiante refletida (P_r) e a energia radiante incidente (P_0) é

Refletância de uma superfície: $$R = \frac{P_r}{P_0} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \qquad (21\text{-}7)$$

EXEMPLO A Reflexão da Luz pela Água

Qual a fração de luz visível que se desloca do ar para a água na incidência normal ($\theta_1 = \theta_2 = 0°$) que é refletida?

SOLUÇÃO Utilizamos a Eq. 21-7 com $n_1 = 1{,}00$ e $n_2 = 1{,}33$:

$$R = \frac{P_r}{P_0} = \left(\frac{1{,}00 - 1{,}33}{1{,}00 + 1{,}33}\right)^2 = 0{,}020$$

A energia radiante refletida é 2,0% da energia incidente.

Na Fig. 21-1 vemos que a reflexão ocorre em cada superfície. O raio refletido internamente salta de uma lado para o outro, sofrendo transmissão e reflexão parciais em cada superfície em que ela incide até sua energia se tornar desprezível. Se a amostra não absorver ou então dispersar a luz, a transmitância teórica de um raio que incide perpendicularmente na superfície deverá ser

Transmitância de um disco plano não-absorvente: $$T = \frac{P}{P_0} = \frac{1 - R}{1 + R} \qquad (21\text{-}8)$$

onde R é definido pela Eq. 21-7. A refletância teórica é $1 - T$, porque estipulamos que não há absorção ou dispersão. Logo,

$$\text{refletância total} = 1 - T = 1 - \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{2R}{1 + R} \qquad (21\text{-}9)$$

EXEMPLO Transmissão de uma Placa de Sílica Fundida

Qual fração é transmitida de uma luz que incide no ângulo de incidência normal (ou seja, perpendicular à superfície), pelo ar, numa placa de sílica fundida? A sílica fundida possui absorção e dispersão desprezíveis.

SOLUÇÃO O índice de refração da sílica fundida é 1,46. Colocando $n_1 = 1{,}00$ e $n_2 = 1{,}46$ dentro da Eq. 21-7, temos que $R = 0{,}0350$. Esse valor de R na Eq. 21-8 resulta em

$$T = \frac{1 - 0{,}0350}{1 + 0{,}0350} = 0{,}93$$

que nos diz que a sílica fundida transmite 93% da energia radiante e reflete 7%.

A fim de evitar as reflexões das lentes de dentro de um espectrofotômetro, instrumentos tais como o da Fig. 19-7 utilizam espelhos em vez de lentes para focalizarem a luz. Alternativamente, *camadas anti-reflexivas* são utilizadas para reduzir as reflexões das lentes.

A reflexão é significativa na espectrofotometria porque uma amostra líquida é colocada habitualmente numa cubeta de sílica fundida e esta cubeta não transmite 100% da luz incidente. Se você quiser medir a absorvância, deve ter uma referência que reflita a mesma fração de luz e compense, portanto, a refletância da cubeta.

Radiação do Corpo Negro

Quando um objeto é aquecido, ele emite radiação — ele brilha. Mesmo à temperatura ambiente, o objeto irradia em freqüências do infravermelho. Imagine uma esfera oca cuja superfície interior seja completamente negra. Ou seja, a superfície absorve toda a radiação que nela incide. Se a esfera estiver numa temperatura constante, ela deve emitir tanta radiação quanto absorve. Se for feito um pequeno buraco na parede, devemos observar que a radiação que escapa apresenta uma distribuição contínua do espectro. O objeto é chamado de um *corpo negro*, e a radiação é chamada de **radiação do corpo negro**. A emissão de um objeto autêntico tal como um filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente se assemelha à de um corpo negro ideal. As lâmpadas existentes nos espectrofotômetros visível e infravermelho são aproximadamente radiadores de corpo negro.

A energia radiante por unidade de área proveniente da superfície de um objeto é chamada de **exitância** (ou *emitância*), M, e é dada por

Exitância do corpo negro: $$M = \sigma T^4 \qquad (21\text{-}10)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5{,}6698 \times 10^{-8}$ W/(m^{2}K^4)). Um corpo negro cuja temperatura seja de 1.000 K irradia $5{,}67 \times 10^4$ watts por metro quadrado de área de superfície. Se a temperatura for duplicada, a exitância aumenta por um fator de $2^4 = 16$.

O espectro de emissão de um corpo negro se modifica com a temperatura (Fig. 21-4). Em altas temperaturas, o máximo se desloca para comprimentos de onda menores (energias maiores). A dependência do comprimento de onda da exitância é dada pela *distribuição de Planck*:

Distribuição de Planck para a radiação do corpo negro: $$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right) \qquad (21\text{-}11)$$

onde λ é o comprimento de onda, T é a temperatura (K), h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e k é a constante de Boltzmann. A área sob cada curva entre dois comprimentos de onda é igual à energia por unidade de área (W/m^2) emitida entre esses comprimentos de onda.

Um *pirômetro bicolor* (termômetro infravermelho) indica a temperatura de um objeto através da medida da razão de energia infravermelha emitida pelo objeto em dois comprimentos de onda. Usando a Eq. 21-11 e essa razão, podemos calcular a temperatura do objeto.

Em baixas temperaturas, a emissão máxima na Fig. 21-4 ocorre em comprimentos de onda do infravermelho. A vários milhares de graus (como na superfície solar; Boxe 21-1), a emissão é maior nos comprimentos de onda visíveis. Acima de 100 K, é dada uma excelente aproximação para o comprimento de onda da emissão máxima ($\lambda_{máx}$) na Fig. 21-4 através da *lei de deslocamento de Wien*:

Comprimento de onda de emissão máxima: $$\lambda_{máx} \cdot T = 2{,}878 \times 10^{-3}\ \text{m} \cdot \text{K} \qquad (21\text{-}12)$$

onde T é a temperatura em kelvins.

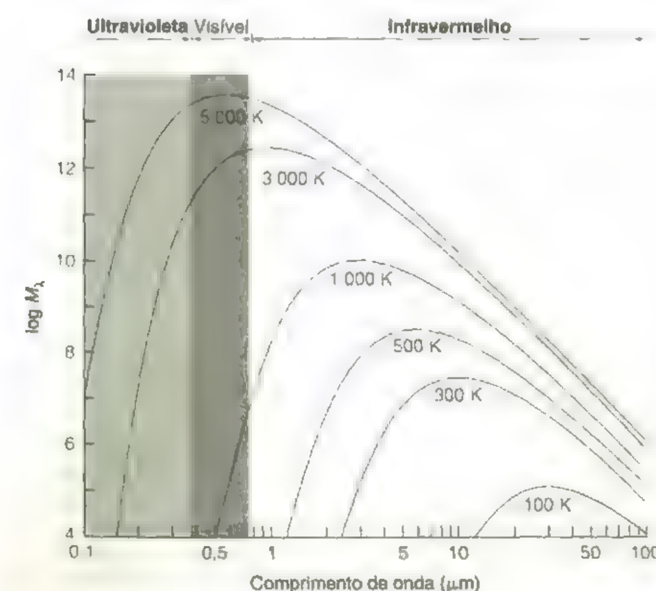


Fig. 21-4 Distribuição espectral da emissão de um corpo negro. Este é um gráfico da Eq. 21-11. As unidades de M_λ são W/m^3. Note que ambos os eixos são logarítmicos.

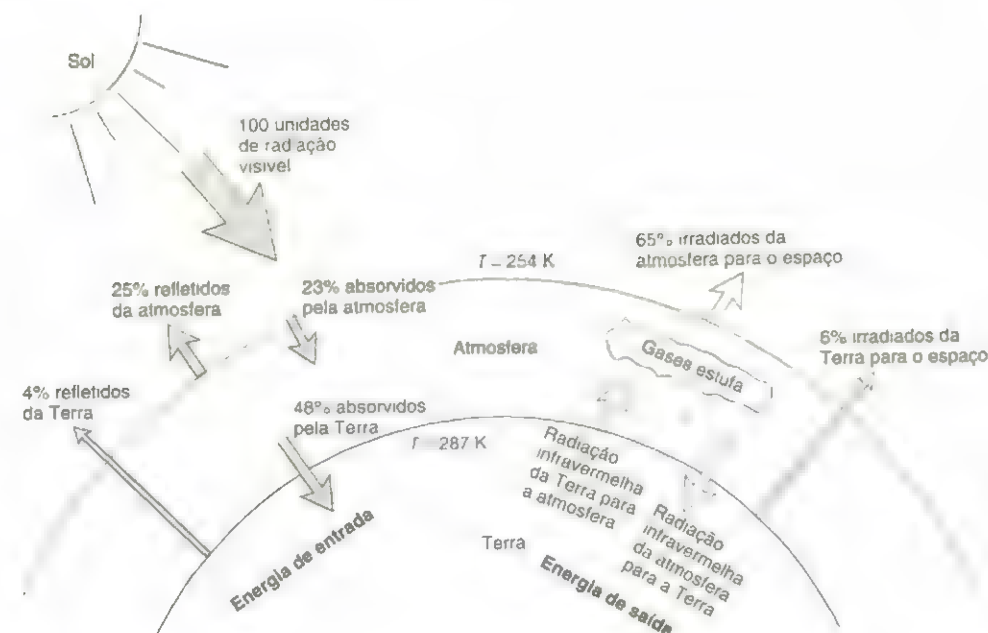
Desafio Explique como uma câmera de infravermelho pode "ver" à noite. Por que se utiliza a fotografia aérea noturna para se procurar pessoas perdidas no deserto?

A **emissividade** de um objeto é definida como a energia radiante emitida pelo objeto dividida pela energia radiante emitida por um corpo negro na mesma temperatura:

$$\text{emissividade} = \frac{\text{energia radiante emitida pelo objeto}}{\text{energia radiante emitida pelo corpo negro}} \qquad (21\text{-}13)$$

A emissividade é uma fração entre 0 e 1.

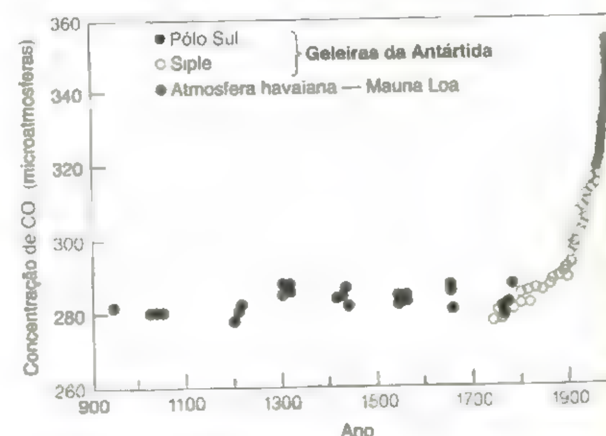
Boxe 21-1 Radiação do Corpo Negro e o Efeito Estufa



Balanço entre a energia que incide na Terra oriunda do sol e a energia que retorna ao espaço. A troca de radiação infravermelha entre a Terra e sua atmosfera torna a superfície terrestre 33 K mais quente do que a atmosfera superior.

A região externa do sol comporta-se muito como um corpo negro em uma temperatura próxima de 5.800 K, emitindo principalmente luz *visível*. De um fluxo solar de 1.368 W/m² que alcança a atmosfera superior, 23% são absorvidos pela atmosfera e 25% são refletidos de volta para o espaço. A Terra absorve 48% do fluxo solar e reflete 4%. A radiação que alcança a Terra deve ser suficiente para manter a temperatura da superfície em 254 K, que não manteria o tipo de vida que conhecemos. Por que a média de temperatura da superfície terrestre permanece em confortáveis 287 K?

As curvas da radiação do corpo negro na Fig. 21-4 nos mostram que a Terra irradia principalmente luz *infravermelha*, em vez de luz visível. Embora a atmosfera seja transparente para a luz visível que chega, ela absorve fortemente a radiação infravermelha que sai. Os principais absorventes, chamados *gases estufa*, são H_2O, CO_2, O_3, CH_4, os clorofluorcarbonos e N_2O. A radiação emitida da Terra é absorvida pela atmosfera, e parte dela é irradiada de volta para a Terra. A atmosfera, desse modo, comporta-se como uma manta isolante, mantendo a temperatura da superfície terrestre 33 K mais aquecida do que a temperatura da atmosfera superior.



A documentação do aumento da concentração de CO_2 atmosférico em mil anos é calculada pelas medidas de CO_2 contido em geleiras na Antártida e pelas medidas atmosféricas diretas feitas em Mauna Loa no Havaí. [De J. L. Sarmiento, *Chem. Eng. News*, 31 May 1993, p. 30.] Para evidências de que a temperatura global ainda está aumentando, veja B. Hileman, *Chem. Eng. News*, 27 November 1995, p. 18.

A atividade humana desde o início da Revolução Industrial aumentou os níveis de dióxido de carbono de uma forma marcante, através da queima de combustível fóssil. Nossa capacidade de prever como a Terra irá responder ao aumento da concentração dos gases estufa é grosseira, rudimentar. As mudanças climáticas serão desastrosas? Existirão reações de compensação que levem a pequenas mudanças na temperatura? Não podemos responder a essas perguntas com precisão, porém a prudência sugere que devemos evitar fazer grandes mudanças em relação à nossa atmosfera.

21-2 O Espectrofotômetro

A Fig. 19-4 descreveu a operação de um espectrofotômetro de *feixe simples*. A luz oriunda de uma *fonte* apropriada passa através de um *monocromador* que seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda para passar pela amostra. O *detector* mede a energia radiante após ela ter passado pela amostra. O instrumento calcula a transmitância dividindo a energia radiante que passou através da amostra pela energia radiante que passou através da amostra em branco em uma célula bem-ajustada. Idealmente, o branco possui a mesma reflexão e dispersão que a amostra, e a única diferença se deve à absorção.

No espectrofotômetro de *feixe duplo* na Fig. 19-7, um *pulsador de feixes* rotacional direciona a luz de uma forma alternada pela amostra ou pela célula de referência. Comparando as energias da amostra e da referência várias vezes a cada segundo, o instrumento de duplo feixe compensa uma queda na intensidade da fonte e na resposta do detector com o tempo e o comprimento de onda. O monocromador é explorado mecanicamente para produzir uma medida contínua da transmitância *versus* o comprimento de onda. O componente principal do monocromador é uma *rede* que reflete apenas um dos diversos comprimentos de onda oriundos da fenda de entrada de volta à fenda de saída. Quanto mais estreita a fenda de saída, mais estreita a faixa de comprimentos de onda que será enviada ao detector. O espectro produzido pelo instrumento é um gráfico de transmissão ou absorvância *versus* comprimento de onda.

O instrumento de leitura que mostra o sinal do detector em diferentes espectrofotômetros pode ser um contador, uma tabela de dados ou um computador. Agora que tivemos uma breve descrição de como funcionam os espectrofotômetros, iremos descrever os vários componentes em alguns detalhes.

21-3 Lâmpadas e Lasers: Fontes de Luz

Uma *lâmpada de tungstênio* é uma excelente fonte de radiação visível contínua e de infravermelho próximo. Um filamento típico de tungstênio opera numa temperatura próxima de 3.000 K e produz radiação útil na faixa de 320 a 2.500 nm (Fig. 21-5). Esta faixa cobre a região visível inteira e parte das regiões infravermelha e ultravioleta. A espectroscopia ultravioleta emprega normalmente uma *lâmpada de arco deutério*, na qual uma descarga elétrica (uma centelha) dissocia o D_2 e emite radiação ultravioleta de 200 a 400 nm (Fig. 21-5).* Em um espectrofotômetro ultravioleta-visível comum, é feita uma mudança entre as lâmpadas de deutério e tungstênio quando se passa de 360 nm, de forma que seja sempre empregada a fonte que fornece a maioria da radiação. Para ambas as regiões visível e ultravioleta, também são muito utilizadas as lâmpadas de descarga elétrica (centelha) de vapor de mercúrio ou gás xenônio.

A radiação infravermelha média (4.000 a 200 cm^{-1}) é obtida de uma maneira comum através de um bastão de carbeto de silício chamado *globar*, aquecida próxima a 1.500 K pela passagem de uma corrente elétrica através do

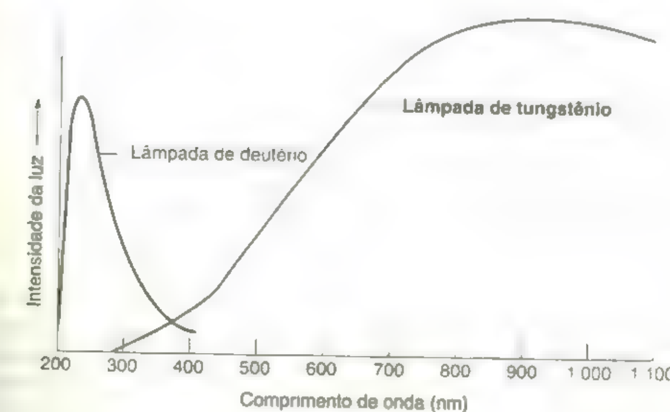


Fig. 21-5 Intensidade de um filamento de tungstênio a 3.200 K e de uma lâmpada de arco-deutério.

*A radiação ultravioleta é prejudicial ao olho nu. Não olhe uma fonte ultravioleta sem proteção.

bastão. O globar aquecido emite radiação com aproximadamente o mesmo espectro que um corpo negro a 1.000 K (Fig. 21-4).

Os **lasers** apresentam linhas isoladas de um único comprimento de onda para várias aplicações. Um único laser apresenta normalmente apenas poucas linhas intensas. Como um laser é monocromático? Um laser com um comprimento de onda de 3 μm possui uma **largura de faixa** (faixa de comprimentos de onda) de 3×10^{-14} a 3×10 μm. A largura de faixa é medida onde a energia cai para a metade de seu valor máximo. O brilho de um laser de baixa energia em sua freqüência de operação é 10^{13} vezes maior do que o do sol em seu comprimento de onda mais brilhante (amarelo). (É claro que o sol emite todos os comprimentos de onda, enquanto o laser emite apenas uma banda fina. O brilho total do sol é muito maior que o do laser.) A divergência angular do feixe laser do seu percurso é normalmente menor do que 0,05°, o que nos permite iluminar um pequeno alvo. A luz de laser é normalmente *plano-polarizada*, com o campo elétrico oscilando em um plano perpendicular ao percurso (Fig. 19-1). Uma outra característica da luz de laser é a *coerência*, que significa que todas as ondas de luz que emergem do laser oscilam em fase uma com a outra.

Propriedades da luz de laser:
- monocromática: um comprimento de onda
- extremamente brilhante: alta energia em um comprimento de onda
- colimada: raios paralelos
- polarizada: campo elétrico das ondas oscila em um plano
- coerente: todas as ondas em fase

Desvantagens de um laser:
- caro
- manutenção cara
- comprimentos de onda limitados

Uma condição necessária para a geração de laser é a *inversão da população*, na qual um estado de energia superior tem uma população (n) maior do que o estado de menor energia no meio de geração de laser. Na Fig. 21-6a, essa condição ocorre quando a população do estado E_2 excede a do E_1. As moléculas no estado fundamental E_0 do meio gerador de laser são *elevadas* para o estado excitado E_3 pela radiação de faixa ampla de uma lâmpada potente ou por uma descarga elétrica. As moléculas no estado E_3 relaxam rapidamente para o E_2, que possui um tempo de vida relativamente longo. Após uma molécula no E_2 cair para o E_1, ela relaxa rapidamente para o estado fundamental, E_0 (mantendo assim a população de E_2 maior do que a população de E_1).

Um fóton com uma energia que transpõe exatamente dois estados pode ser absorvido para elevar uma molécula a um estado excitado. Alternativamente, o mesmo fóton pode estimular a molécula excitada a emitir um fóton e retornar ao estado de menor energia. Isso é chamado *emissão estimulada*. Quando um fóton emitido por uma molécula que cai de E_2 para E_1 colide com uma outra molécula em E_2, um segundo fóton pode ser emitido com a mesma fase e polarização que o fóton incidente. Se houver uma inversão de polarização ($n_2 > n_1$), um fóton estimula a emissão de vários fótons assim que estes circulam pelo laser.

A Fig. 21-6b mostra os componentes essenciais de um laser. Bombardeando energia diretamente através do lado do meio gerador de laser cria a inversão de população. Em uma ponta da cavidade laser está um espelho que reflete

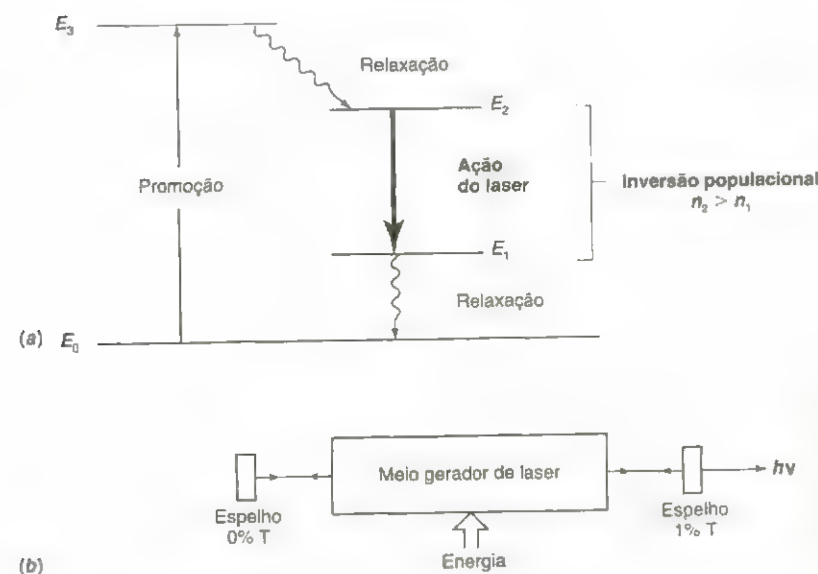


Fig. 21-6 (*a*) Diagrama de níveis de energia ilustrando o princípio de operação de um laser. (*b*) Componentes básicos de um laser. A inversão populacional é criada no meio da geração de laser. A energia necessária para a promoção de um nível ao outro deve ser calculada pelas intensidades das lâmpadas ou pelas descargas elétricas.

toda a luz. Na outra ponta está um espelho parcialmente transparente que reflete a maior parte da luz. Os fótons com energia $E_2 - E_1$ que saltam de um lado para o outro entre os espelhos estimulam uma avalanche de novos fótons. A pequena fração de luz que passa pelo espelho parcialmente transparente à direita é o rendimento útil do laser.

Um laser de hélio-neônio é uma fonte comum de luz vermelha com um comprimento de onda de 632,8 nm e uma potência de saída de 0,1-25 mW. Uma descarga elétrica eleva os átomos de hélio ao estado E_3 na Fig. 21-6. O hélio excitado transfere energia pela colisão com um átomo de neônio, elevando o neônio ao estado E_2. A alta concentração de hélio e o intenso bombeamento elétrico criam uma inversão de população entre os átomos de neônio.

Uma outra fonte conveniente de luz de laser é o *diodo laser*, no qual a inversão de população de portadores de carga em um semicondutor é executada por um potencial elétrico muito alto através de uma junção *p-n* no arsenito de gálio.[1] A maioria dos diodos opera nos comprimentos de onda vermelho e infravermelho próximo (680 a 1.550 nm).

21-4 Monocromadores

Um monocromador dispersa a luz nos comprimento de onda que a compõem e seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda para passar pela amostra ou pelo detector. O monocromador da Fig. 19-7 consiste em fendas de entrada e de saída, espelhos e uma *rede* para dispersar a luz. Os *prismas* eram usados em instrumentos mais antigos. Os *filtros* são amplamente utilizados para selecionar ou rejeitar faixas relativamente largas de radiação.

Redes[2]

Uma **rede** é um componente óptico refletivo ou transmissivo com uma série de linhas impressas próximas. Quando a luz é refletida ou transmitida pela rede, cada linha comporta-se como uma fonte de radiação separada. Iremos mostrar, na discussão a seguir, que diferentes comprimentos de onda de luz são refletidos ou transmitidos em diferentes ângulos pela rede. A curvatura dos raios de luz por uma rede é chamada **difração**. (Ao contrário, a curvatura de raios de luz por um prisma ou lentes é chamada *refração*.)

Um monocromador de rede característico está mostrado na Fig. 21-7. A radiação *policromática* proveniente da fenda de entrada está *colimada* (dentro de um feixe de raios paralelos) pelo espelho côncavo. Esses raios caem na rede de reflexão, na qual comprimentos de onda diferentes são difratados em ângulos diferentes. A luz colide com um segundo espelho côncavo, que focaliza cada comprimento de onda em diferentes pontos do plano focal. A orientação da rede de reflexão direciona somente uma faixa estreita de comprimentos de onda para a fenda de saída do monocromador. A rotação da rede permite que comprimentos de onda diferentes passem pela fenda de saída.

A difração pela rede de reflexão está mostrada na Fig. 21-8. A rede é regulada com uma série de ranhuras paralelas espaçadas muito perto umas das outras, com uma distância repetida d. A rede é coberta com alumínio para torná-la refletiva. Em cima do alumínio está uma fina camada protetora de sílica (SiO_2) a fim de proteger a superfície metálica contra o turvamento (oxidação), que pode reduzir sua refletividade. Quando a luz é refletida pela rede, cada ranhura se comporta como uma fonte de radiação. Quando raios de luz adjacentes estão em fase, eles se reforçam uns aos outros. Quando não estão em fase, eles se cancelam parcial ou completamente uns aos outros (Fig. 21-9).

Considere os dois raios mostrados na Fig. 21-8. Uma interferência completamente destrutiva irá ocorrer somente se a diferença no espaço dos dois caminhos for exatamente igual ao comprimento de onda da luz. A diferença no espaço é igual à diferença $a - b$ na Fig. 21-8. A interferência construtiva ocorre se

$$n\lambda = a - b \tag{21-14}$$

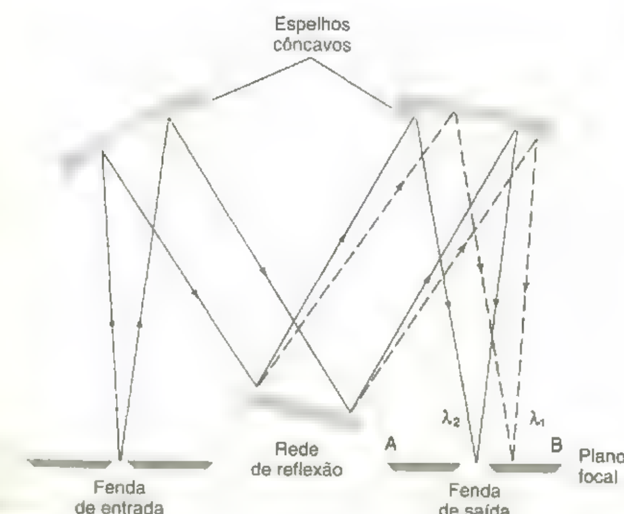


Fig. 21-7 Monocromador de rede Czerny-Turner.

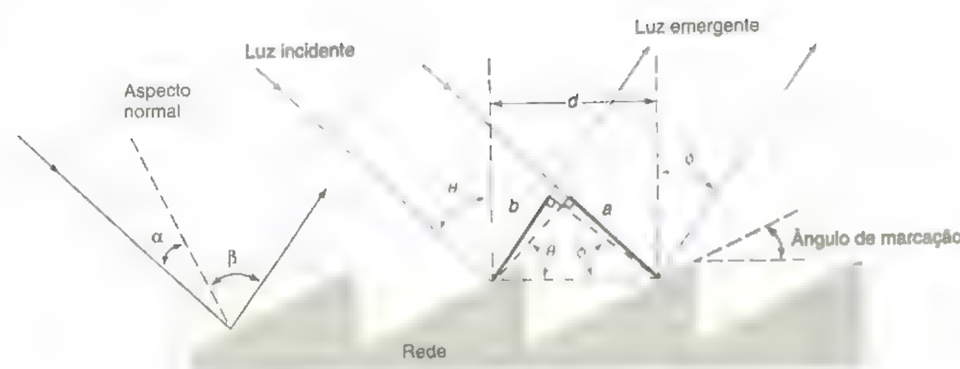


Fig. 21-8 Princípio de uma rede de reflexão.

onde a *ordem de difração* $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ ... A interferência máxima para a qual $n = \pm 1$ é chamada de *difração de primeira ordem*. Quando $n = 2$, temos uma *difração de segunda ordem* e assim por diante.

Através da figura geométrica na Fig. 21-8, vemos que $a = d$ sen θ e $b = d$ sen ϕ. Portanto, a condição para a interferência construtiva é

Equação da rede: $$n\lambda = d(\text{sen}\,\theta - \text{sen}\,\phi) \quad (21\text{-}15)$$

Para cada ângulo incidente θ, haverá uma série de ângulos de reflexão ϕ nos quais um dado comprimento de onda produzirá uma interferência construtiva máxima. Alguns espectrofotômetros contêm dois monocromadores em série (um *monocromador duplo*) para reduzir a radiação indesejada em várias ordens de magnitude.

Resolução, Dispersão e Eficiência de uma Rede

A **resolução** mede a capacidade de se separar dois picos muito próximos. Quanto maior a resolução, menor será a diferença ($\Delta\lambda$) entre os dois comprimentos de onda que podem ser distinguidos um do outro. A definição precisa (que está além do âmbito de nossa discussão) diz que o vale entre os dois picos é de cerca de três quartos da altura dos picos quando eles estão pouco resolvidos. A resolução de uma rede é dada por

Resolução da rede: $$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (21\text{-}16)$$

onde λ é o comprimento de onda, n é a ordem de difração na Eq. 21-15 e N é o número de ranhuras da rede que estão iluminadas. Quanto maior o número de ranhuras numa rede, melhor será a resolução entre os comprimentos de onda vizinhos. A Eq. 21-16 nos mostra que, se desejarmos uma resolução de primeira ordem igual a 10^4, deverá haver 10^4 ranhuras na rede. Se a rede possuir um traçado de 10 cm, necessitamos de 10^3 ranhuras/cm.

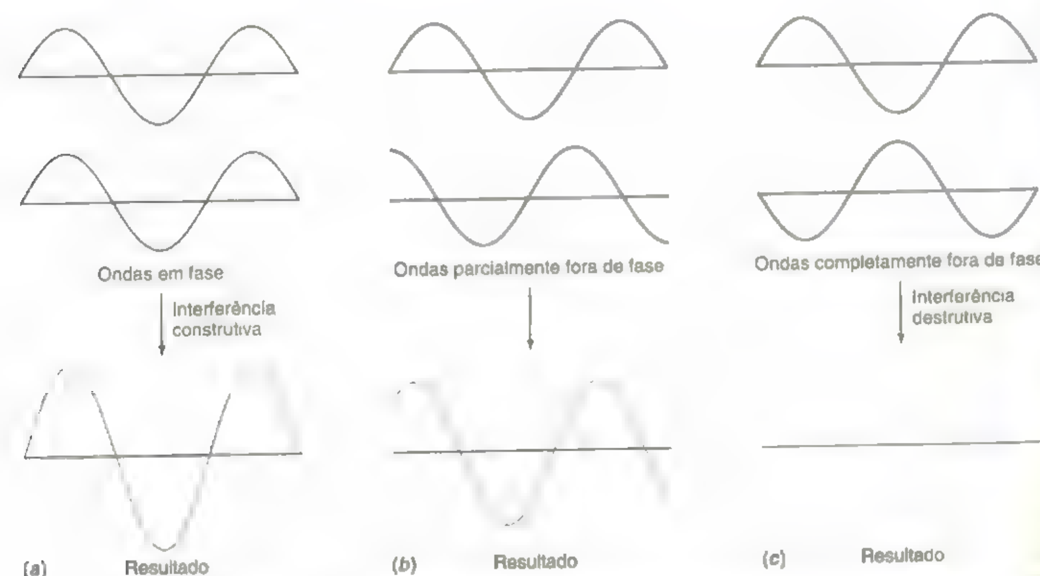


Fig. 21-9 Interferência de ondas adjacentes que estão (*a*) 0°, (*b*) 90°, e (*c*) 180° fora da fase.

A **dispersão** mede a capacidade de separar comprimentos de onda que diferem por $\Delta\lambda$ através da diferença no ângulo, $\Delta\phi$ (radianos). Para a rede na Fig. 21-8, a dispersão é

Dispersão da rede: $$\frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d\cos\phi} \quad (21\text{-}17)$$

A dispersão aumenta com a diminuição dos espaços das ranhuras, que aumentam a resolução. A Eq. 21-17 nos mostra que uma rede com 10^3 ranhuras/cm fornece uma resolução de 0,102 radianos (5,8°) por micrômetro de comprimento de onda se $n = 1$ e $\phi = 10°$. Comprimentos de onda diferindo de 1 μm seriam separados por um ângulo de 5,8°.

Diminuindo a largura da fenda de saída do monocromador, a largura da faixa de radiação e a energia que chega ao detector diminuem. Dessa forma, *a resolução de bandas de absorção muito próximas é alcançada à custa da diminuição da razão sinal-ruído.* Para a análise quantitativa, é razoável uma largura de faixa de um monocromador que seja ≤ 1/5 da largura da faixa de absorção. (A Fig. 21-17 mostra que é necessária uma largura de faixa estreita para evitar a distorção do espectro.)

A *eficiência* relativa de uma rede (que é normalmente de 45-80%) é definida como

$$\text{eficiência relativa} = \frac{E_\lambda^n(\text{rede})}{E_\lambda(\text{espelho})} \quad (21\text{-}18)$$

onde E_λ^n (rede) é a energia radiante num dado comprimento de onda difratado na ordem de interesse (n) e E_λ (espelho) é a energia radiante no mesmo comprimento de onda que seria refletida pelo espelho com a mesma cobertura da rede. A eficiência é parcialmente controlada pelo *ângulo de marcação* no qual as ranhuras são cortadas na Fig. 21-8. Para direcionar um certo comprimento de onda dentro da ordem de interesse de difração, o ângulo de marcação é escolhido para dar uma *reflexão especular* ($\alpha = \beta$ na Fig. 21-8). Como cada rede é otimizada para uma faixa limitada de comprimentos de onda, um espectrofotômetro pode usar redes diferentes para varrer completamente sua faixa espectral.

Filtros

É freqüentemente necessário *filtrar* (remover) amplas faixas de radiação de um sinal. Por exemplo, o monocromador reticulado na Fig. 21-7 direciona a difração de primeira ordem de uma pequena faixa de comprimentos de onda para a fenda de saída. (Por "primeira ordem" queremos dizer difração para a qual $n = 1$ na Eq. 21-15.) Deixe que λ_1 seja o comprimento de onda cuja difração de primeira ordem alcance a fenda de saída. Verificando a Eq. 21-15, vemos que se $n = 2$, o comprimento de onda $1/2\lambda_1$ também alcança a mesma fenda de saída (porque o comprimento de onda $1/2\lambda_1$ também dá uma interferência construtiva no mesmo ângulo que λ_1 dá). Para $n = 3$, o comprimento de onda $1/3\lambda_1$ também alcança a fenda. Uma solução para a seleção de λ_1 é colocar um filtro no feixe de forma que somente algumas faixas de comprimentos de onda possam passar pelo filtro. Os comprimentos de onda $1/2\lambda_1$ e $1/3\lambda_1$ serão bloqueados pelo filtro. Para cobrir uma ampla faixa de comprimentos de onda, pode ser necessário usar vários filtros e mudá-los de acordo com as mudanças das regiões de comprimento de onda desejadas.

O tipo mais simples de filtro é o de vidro colorido, no qual as espécies coloridas absorvem uma grande porção do espectro e transmitem outras porções. A Tabela 19-1 mostrou a relação entre as cores absorvidas e as transmitidas. Para um controle fino do comportamento filtrante, são construídos *filtros de interferência* especialmente projetados para passar a radiação na região de interesse e refletir os outros comprimentos de onda (Fig. 21-10). Esses aparelhos calculam seu desempenho a partir das interferências construtivas e destrutivas das ondas luminosas dentro do filtro.

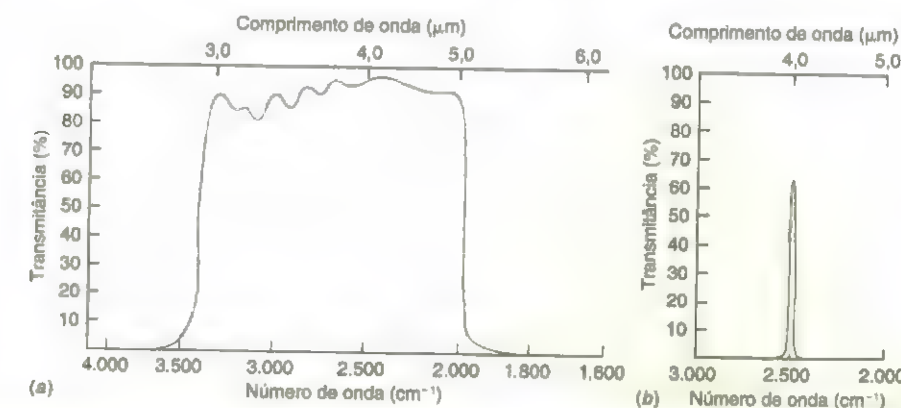


Fig. 21-10 Espectro de transmissão de filtros de interferência. (*a*) Um filtro pelo qual passa uma ampla faixa possui ~90% de transmissão na faixa de comprimentos de onda de 3 a 5 μm mas <0,01% de transmitância fora desta faixa. (*b*) Um filtro pelo qual passa uma faixa estreita possui uma largura de 0,1 μm centrada em torno de 4 μm. [Cortesia de Barr Associates, Inc., Westford, MA.]

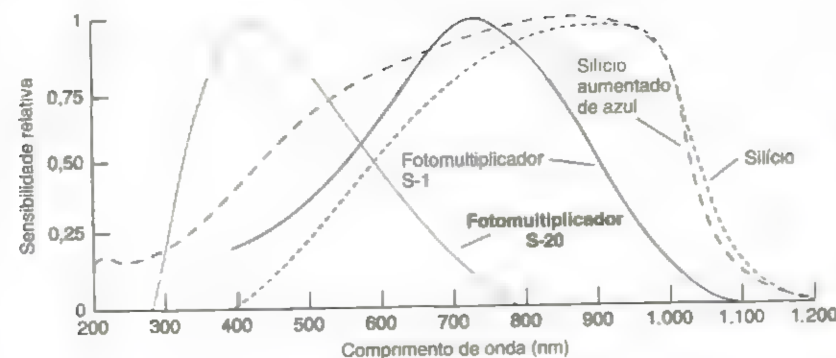


Fig. 21-11 Resposta de vários detectores diferentes. Quanto maior a sensibilidade, maior será o rendimento (corrente ou potencial) do detector para uma dada potência incidente de fótons (watts por unidade de área). Cada curva é normalizada a um valor máximo de 1. [Cortesia de Barr Associates, Inc., Westford, MA.]

21-5 Detectores

Um detector produz um sinal elétrico quando ele é golpeado por fótons. Por exemplo, um **fototubo** emite elétrons de uma superfície carregada negativamente, fotossensível, quando é atingido por radiação visível ou ultravioleta. Os elétrons circulam no vácuo para um coletor carregado positivamente cuja corrente é proporcional à intensidade de radiação.

A Fig. 21-11 mostra que o detector depende do comprimento de onda dos fótons incidentes. Por exemplo, para uma dada energia radiante (W/m^2) de 420 nm de luz, o fotomultiplicador S-20 produz uma corrente cerca de quatro vezes maior que a corrente produzida pela mesma energia radiante de 300 nm de radiação. A resposta abaixo de 280 nm e acima de 800 nm é essencialmente igual a 0. Em um espectrofotômetro de feixe simples, o controle de 100% da transmitância deve ser reajustado cada vez que o comprimento de onda é mudado. Essa calibração ajusta o espectrofotômetro ao máximo de rendimento que pode ser obtido do detector em cada comprimento de onda. As leituras subseqüentes serão calibradass para leitura de 100%.

Tubo Fotomultiplicador

Um **tubo fotomultiplicador** (Fig. 21-12) é um aparelho muito sensível no qual os elétrons emitidos pela superfície fotossensível colidem com uma segunda superfície, chamada *dinodo*, que é positiva em relação ao emissor fotossensível. Os elétrons estão acelerados e alcançam o dinodo com energia cinética superior à sua original. Cada elétron energético se choca com mais de um elétron do dinodo. Esses novos elétrons são acelerados na direção de um segundo dinodo, que é mais positivo que o primeiro. Ao golpear o segundo dinodo, ainda mais elétrons são arrancados e acelerados diretamente para um terceiro dinodo. Este processo é repetido diversas vezes até que mais que 10^6 elétrons sejam finalmente coletados para cada fóton que bate na primeira superfície. Intensidades de luz extremamente baixas são traduzidas em sinais elétricos mensuráveis.

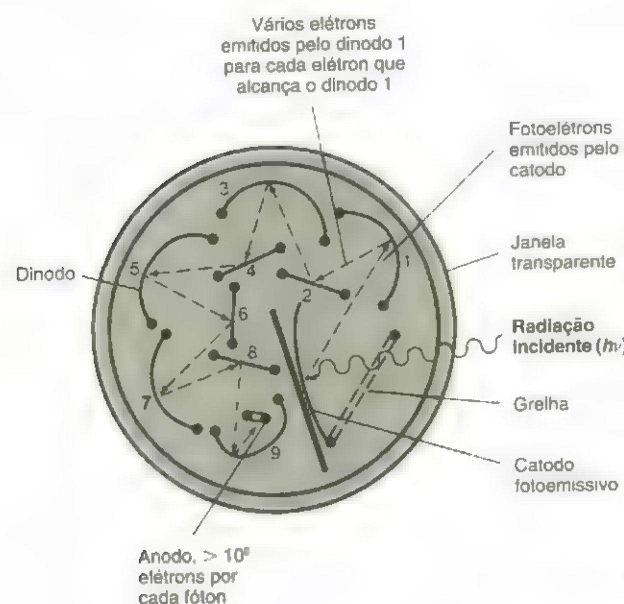
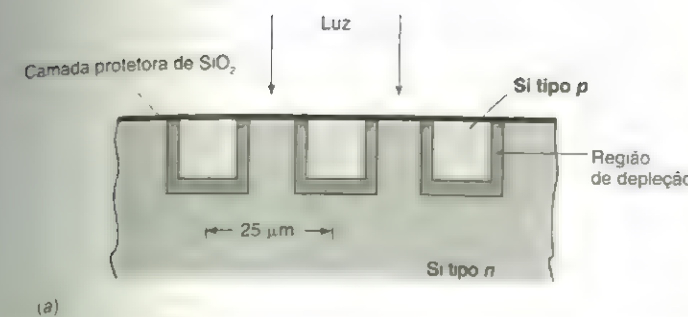


Fig. 21-12 Diagrama de um tubo fotomultiplicador com nove dinodos. A amplificação do sinal ocorre em cada dinodo, que está aproximadamente 90 volts mais positivo do que o dinodo anterior.



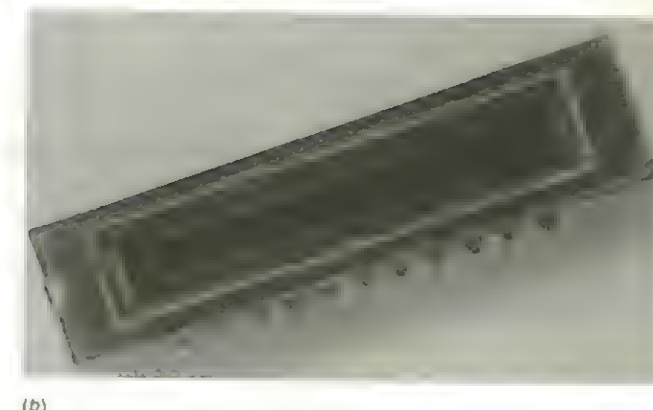


Fig. 21-13 *(a)* Vista transversal de um sistema de fotodiodos. *(b)* Fotografia de um sistema com 1.024 elementos, cada um com 25 μm de largura e 2,5 mm de altura. O retângulo preto central é a área fotossensível. O chip inteiro tem 5 cm de comprimento. [Cortesia de Oriel Corporation, Stratford, CT.]

Sistema de Fotodiodos[3]

Os espectrofotômetros convencionais varrem um espectro através de um comprimento de onda de cada vez. Os novos instrumentos registram o espectro inteiro de uma vez numa fração de segundos. Uma aplicação desta rápida varredura é a cromatografia, na qual o espectro inteiro de um composto é registrado em segundos assim que sai da coluna cromatográfica.

No coração da espectroscopia rápida está o **sistema de fotodiodos** mostrado na Fig. 21-13 (ou o dispositivo de cargas acopladas descrito mais adiante). As fileiras de silício tipo *p* presentes no substrato (o corpo subjacente) do silício tipo *n* criam uma série de diodos de junção *p-n*. É aplicada uma tensão inversa em cada diodo, puxando os elétrons e o buraco eletrônico para longe da junção. Há uma região de depleção em cada junção, na qual existem poucos elétrons e buracos eletrônicos. A junção age como um capacitor, com o armazenamento de carga em qualquer lado da região de depleção. No início do ciclo de medição, cada diodo está completamente carregado.

Quando a radiação chega ao semicondutor, são criados elétrons livres e buracos eletrônicos que migram para regiões de carga oposta, descarregando parcialmente o capacitor. Quanto mais radiação chegar em cada diodo, menos carga permanece no final da medida. Quanto mais longa for a irradiação de cada conjunto entre as leituras, mais descarregado estará cada capacitor. O estado de cada capacitor é determinado no final do ciclo pela medição da corrente necessária para recarregá-lo. Um sistema de fotodiodo comum é sensível à radiação ultravioleta visível, com uma curva de resposta semelhante à do silício azulado na Fig. 21-11.

A característica principal de um espectrofotômetro de fotodiodos é que a *luz branca* (com todos os comprimentos de onda) passa pela amostra (Fig. 21-14). A luz entra num **policromador**, que dispersa a luz nos comprimentos de onda que a compõem e dirige a luz para o sistema de diodo. *Uma faixa de comprimento de onda diferente chega em cada diodo*, e a resolução depende do quanto estão próximos os diodos e de quanta dispersão é produzida pelo policromador. O espectro na Fig. 22-24 (no próximo capítulo) foi produzido com um sistema detector de fotodiodo.

Dispositivo de Cargas Acopladas[4]

Um **dispositivo de carga acoplada*** é um detector extremamente sensível que armazena a carga gerada em um sistema bidimensional. O dispositivo na Fig. 21-15a é constituído de Si *p* dopado em um subtrato de Si *n* dopado. A

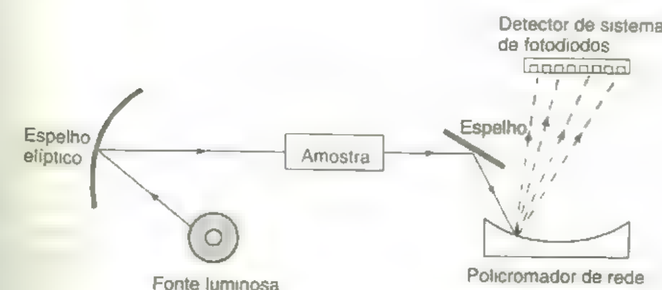


Fig. 21-14 Esquema de um espectrofotômetro de sistemas de fotodiodos.

*Câmeras de televisão muitos sensíveis utilizam os sistemas de carga acoplada para registrarem a imagem.

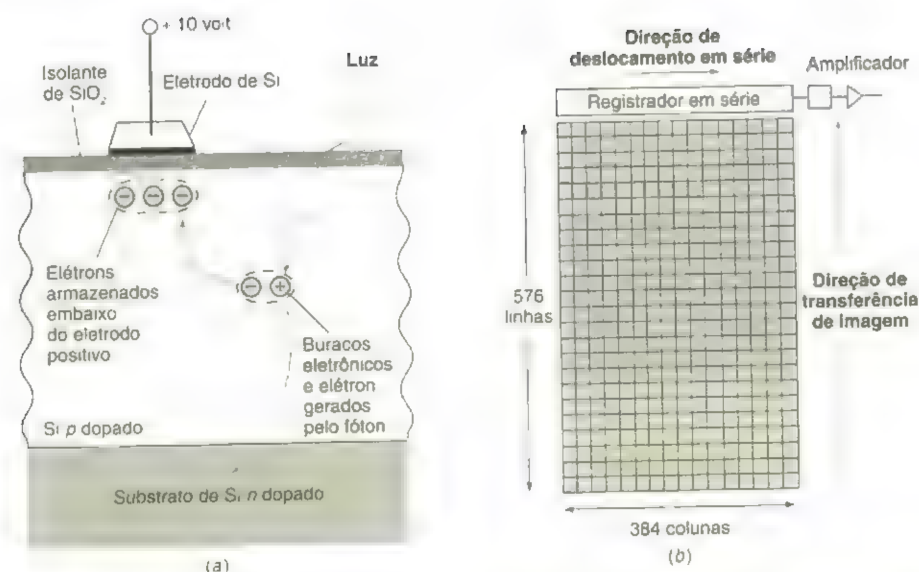


Fig. 21-15 Representação esquemática de um dispositivo de carga acoplada. (*a*) Vista transversal, indicando a geração de carga e o armazenamento em cada pixel. (*b*) Vista de cima, mostrando a natureza bidimensional de um único sistema. Um sistema verdadeiro é do tamanho de um selo postal.

estrutura é recoberta com uma camada isolante de SiO_2, em cima da qual é colocado um padrão de eletrodos condutores de Si. Quando a luz é absorvida na região *p* dopada, é introduzido um elétron dentro da faixa de condução e permanece um buraco eletrônico na camada de valência. O elétron é atraído para a região abaixo do eletrodo positivo, onde é armazenado. Os buracos eletrônicos migram para o substrato *n* dopado, onde se combinam com um elétron. Cada eletrodo armazena 10^5 elétrons antes de eles saírem para os elementos adjacentes.

O dispositivo de carga acoplada é um sistema bidimensional, como mostra a Fig. 21-15b. Após o tempo de observação desejado, os elétrons armazenados em cada *pixel** (elemento da imagem) da linha superior são movidos para dentro do registrador em série na parte de cima e então movidos, um pixel por vez, para a posição superior à direita, onde é lida a carga armazenada. A próxima linha é movida para cima e lida, e a seqüência é repetida até que todo o sistema tenha sido lido. A transferência das cargas é executada por um sistema de eletrodos consideravelmente mais complexo que o indicado na Fig. 21-15a. A transferência de carga de um pixel para o próximo é extremamente eficiente, com uma perda de aproximadamente cinco de todos os milhões de elétrons.

O sinal mínimo detectável para a luz visível na Tabela 21-2 é de 17 fótons/s. A sensibilidade do dispositivo de carga acoplada é devida ao seu alto *rendimento quântico* (elétrons gerados por fóton incidente), baixo ruído elétrico de fundo (gerado termicamente pelos elétrons livres) e baixo ruído associado à leitura. A Fig. 21-16 compara os espectros registrados nas mesmas condições por um tubo fotomultiplicador e por um dispositivo de carga acoplada. Embora um fotomultiplicador seja mais sensível, o dispositivo de carga acoplada é melhor.

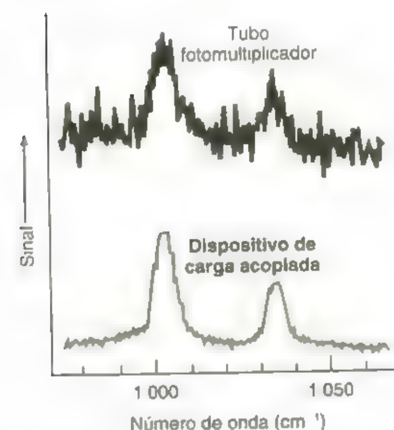


Fig. 21-16 Comparação de espectros registrados em 5 minutos por um tubo fotomultiplicador e um dispositivo de carga acoplada. [De P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims, and M. B. Denton, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 327A.]

*Os elétrons de diversos pixels adjacentes podem ser combinados para criarem um elemento de imagem mais simples. Esse processo, chamado *binning*, aumenta a sensibilidade do dispositivo de carga acoplada à custa da resolução.

Detectores Infravermelhos

Os detectores para a radiação visível e ultravioleta contam com os fótons que chegam para lançar elétrons de uma superfície fotossensível ou para promover os elétrons de uma camada de valência do silício para a camada de condução. Os fótons infravermelhos não possuem energia suficiente para gerarem um sinal em qualquer tipo de detector. Portanto, vários outros tipos de sistemas são utilizados para a detecção infravermelha.

Um **termopar** é uma junção entre dois condutores elétricos diferentes. Os elétrons possuem uma energia livre menor em um condutor do que em outro, logo eles circulam de um para o outro até uma pequena diferença na tensão evitar a circulação. O potencial de junção é dependente da temperatura porque os elétrons podem voltar ao condutor de alta energia em temperatura mais alta. Quando um termopar é enegrecido de forma que absorva a radiação, sua temperatura (e conseqüentemente a voltagem) torna-se sensível à radiação. Uma sensibilidade típica é a de 6 V por watt de radiação absorvida.

Um **material ferroelétrico**, como o sulfato de triglicina deuterada, possui uma polarização elétrica permanente devido ao alinhamento das moléculas no cristal. Uma face do cristal é carregada positivamente, e a face oposta é negativa. A polarização é dependente da temperatura, e sua variação com a temperatura é chamada de *efeito piroelétrico*. Quando o cristal absorve radiação infravermelha, ele muda sua temperatura e sua polarização. Esta mudança é um sinal no detector piroelétrico. O detector de sulfato de triglicina deuterada é comum em espectrômetros de transformada de Fourier, descritos adiante neste capítulo. Em um *material ferroelétrico*, os momentos dipolares das moléculas permanecem alinhados na ausência de um campo externo. Esse alinhamento infere ao material uma polarização elétrica permanente.

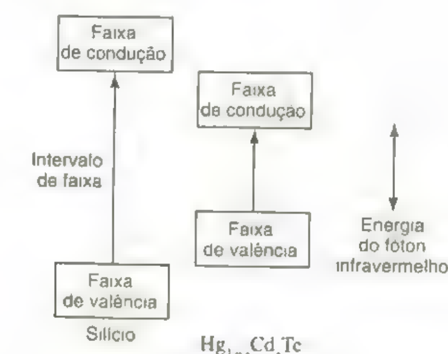
Tabela 21-2 Sinal mínimo detectável (fótons/s/detector) dos detectores ultravioleta/visível

Tempo de aquisição do sinal (s)	Sistema de fotodiodos		Tubo fotomultiplicador		Dispositivo de carga acoplada	
	Ultravioleta	Visível	Ultravioleta	Visível	Ultravioleta	Visível
1	6.000	3.300	30	122	31	17
10	671	363	6,3	26	3,1	1,7
100	112	62	1,8	7,3	0,3	0,2

FONTE: R. B. Bilhorn, J. V. Sweedler, P. M. Epperson, and M. B. Denton, *Appl. Spectros.*, **1987**, *41*, 1114.

Um **detector fotocondutivo** é um semicondutor cuja condutividade elétrica aumenta quando a radiação infravermelha excita diretamente os elétrons da camada de valência para a camada de condução. Os **detectores fotovoltaicos** contêm junções semicondutoras *p-n*, através das quais existe um campo elétrico. A absorção da radiação infravermelha cria mais buracos eletrônicos e elétrons, que são atraídos para os lados opostos da junção e mudam a tensão pela junção. Essa mudança de tensão é um sinal no detector. O telureto de mercúrio-cádmio ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, $0 < x < 1$) é um detector cuja sensibilidade para diferentes comprimentos de onda de radiação é afetada pelo coeficiente estequiométrico, *x*. Freqüentemente, os dispositivos fotocondutores e fotovoltaicos são resfriados à temperatura do nitrogênio líquido para reduzir o ruído termoelétrico em mais de uma ordem de magnitude.

A radiação infravermelha possui energia insuficiente para promover os elétrons de uma camada de valência do silício para a camada condutora. Os semicondutores que são utilizados como detectores infravermelhos possuem um intervalo entre as camadas menor do que o silício.



21-6 Erros em Espectrofotometria

O fabricante de um espectrofotômetro nos indica quanto de erro instrumental será esperado. Erros adicionais associados com a preparação da amostra e o posicionamento da célula aumentarão a incerteza em qualquer medida.

Escolhendo o Comprimento de Onda e a Largura da Banda

Se o espectro 1 na Fig. 21-17 for usado para medidas analíticas em um comprimento de onda simples, é melhor escolher um pico espectral para obter a maior absorvância. A lei de Beer (Eq. 19-6), que estabelece que a absorvância é proporcional à concentração, aplica-se à radiação monocromática. No pico da absorvância, a variação da absorvância com o comprimento de onda ($dA/d\lambda$) é mínima. Logo, o efeito da utilização de luz que não seja monocromática será menor, porque a absortividade molar (ε na lei de Beer) é razoavelmente constante numa pequena faixa de comprimentos de onda.

Para a análise quantitativa:

1. A absorvância não deve ser muito grande ou muito pequena.
2. A absorvância deve ser medida num pico ou em um ombro onde $dA/d\lambda$ seja pequeno.
3. A largura de faixa do monocromador deve ser tão larga quanto possível, porém pequena se comparada com a banda a ser medida.

A amplitude de um pico espectral determina até quanto pode ser tolerada uma largura de faixa de um monocromador. Queremos deixar a largura de faixa tão larga quanto permite o espectro para deixar que o máximo de luz alcance o detector. Uma menor quantidade de luz resulta em uma menor razão sinal-ruído e reduz a precisão da medida. A Fig. 21-17 mostra como o alargamento da largura de faixa do monocromador distorce a forma do pico.

Erros Instrumentais

As medidas espectrofotométricas são muito fidedignas para absorvâncias na faixa entre 0,4 e 0,9. Em absorvâncias menores, a energia radiante que passa pela amostra é similar à energia que passa pela referência, e existe uma grande incerteza relativa na diferença entre esses dois números. Em alta absorvância, pouca luz alcança o detector, diminuindo desse modo a razão sinal-ruído.

Para uma maior precisão, as amostras devem estar livres de sujeira, e as cubetas, livres de impressões digitais ou outras contaminações. Você pode usar o padrão de absorvância na Tabela 21-3 para checar a exatidão de seu instrumento.

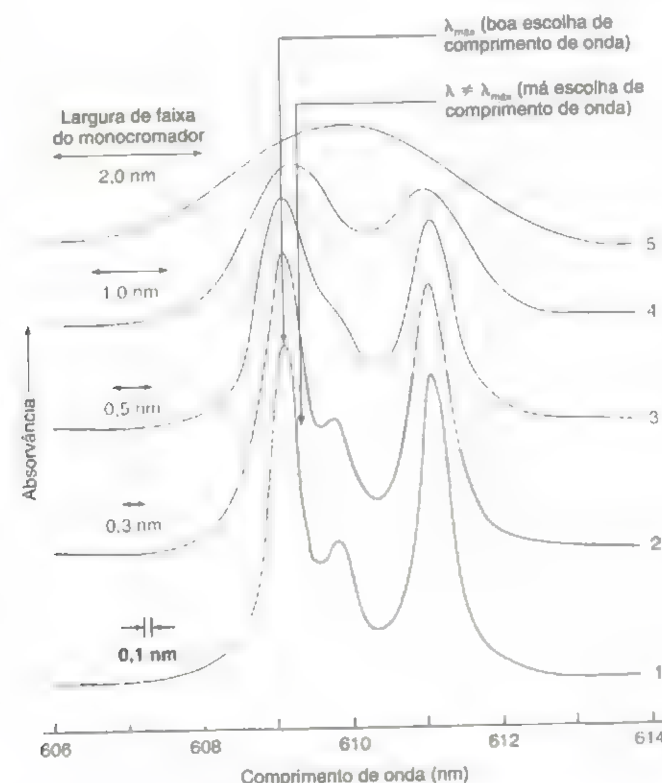


Fig. 21-17 Escolhendo o comprimento de onda e a largura de faixa do monocromador. O aumento da largura de faixa do monocromador alarga as faixas e diminui a absorvância aparente do Pr^{3+} em um cristal de rubi de ítrio alumínio (um material laser). No espectro 1, a largura da faixa é um quinto da largura da faixa de absorção (medida na metade da altura do pico), que é uma indicação razoável de uma distorção desprezível. [Cortesia de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

Tabela 21-3 Padrão de calibração para a absorvância no ultravioleta

Comprimento de onda (nm)	Absorvância do $K_2Cr_2O_7$ (60,06 mg/L) em H_2SO_4 5,0 mM em célula de 1 cm
235	0,748 ± 0,010
257	0,865 ± 0,010
313	0,292 ± 0,010
350	0,640 ± 0,010

FONTE: S. Ebel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 769.

A Fig. 21-18 mostra os erros medidos por um espectrofotômetro utilizado em pesquisa. O ruído elétrico do instrumento foi apenas um pouco dependente da absorvância da amostra. A maior fonte de imprecisão para $A < 0,6$ foi o posicionamento irreprodutível da cubeta no compartimento da amostra, apesar de se tomar cuidado na colocação e na limpeza da cubeta. A curva dos erros resultantes alcança um mínimo próximo de $A = 0,6$. Em absorvâncias maiores, o ruído instrumental é mais importante. O Problema 4-20 mostrou que *o limite de detecção em um procedimento analítico é determinado pela reprodutibilidade da medida.*

Espectrofotômetros de alta qualidade devem ter dois monocromadores em série (chamados de *monocromador duplo*) para reduzir a dispersão de luz. A radiação indesejada que passa pelo primeiro monocromador é rejeitada pelo segundo monocromador.

Em qualquer instrumento, uma **luz dispersa** de forma inadvertida (com comprimentos de onda fora da largura de faixa esperada pelo monocromador) alcança o detector. A luz dispersa caminha através do monocromador proveniente de fonte de luz que aparece da difração em ordens e ângulos indesejáveis e pela dispersão não-intencional dos componentes e paredes ópticos. A luz dispersa também pode vir de fora do instrumento se o compartimento da amostra não estiver bem fechado. O erro introduzido pela luz dispersa é mais sério quando a absorvância da amostra é alta (Fig. 21-19) porque a luz dispersa representa uma grande fração da luz que chega ao detector.

EXEMPLO Luz Dispersa

Se a verdadeira absorvância de uma amostra for de 2,00 e ela tiver 1,0% de luz dispersa, encontre a absorvância aparente.

SOLUÇÃO Uma absorvância verdadeira de 2,00 dá uma transmitância verdadeira de $T = 10^{-A} = 10^{-2,00} = 0,010 = 1,0\%$. Se, além disso, houver 1,0% de luz dispersa, então a amostra terá uma transmitância de 2,0% em vez de 1,0%. A absorvância aparente é $-\log T = -\log(0,020) = 1,69$, em vez de 2,00.

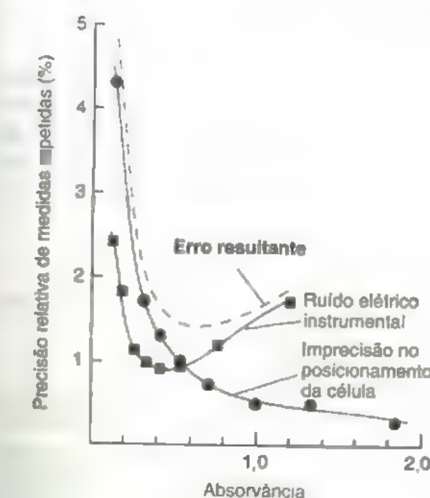


Fig. 21-18 Erros em medidas espectrofotométricas devidos aos ruídos de corrente escura e à imprecisão no posicionamento da célula. [Dados de L. D. Rothman, S. R. Crouch, and J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1226.]

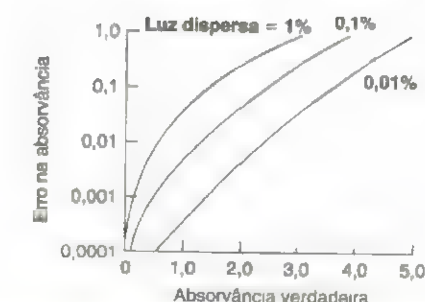


Fig. 21-19 Erro na absorvância introduzido por níveis diferentes de dispersão de luz. A luz dispersa é expressa como uma porcentagem de energia radiante incidente na amostra. Esta ilustração é de M. R. Sharp, *Anal. Chem.* **1984**, *53*, 339A, que apresenta uma discussão excelente sobre a luz dispersa.

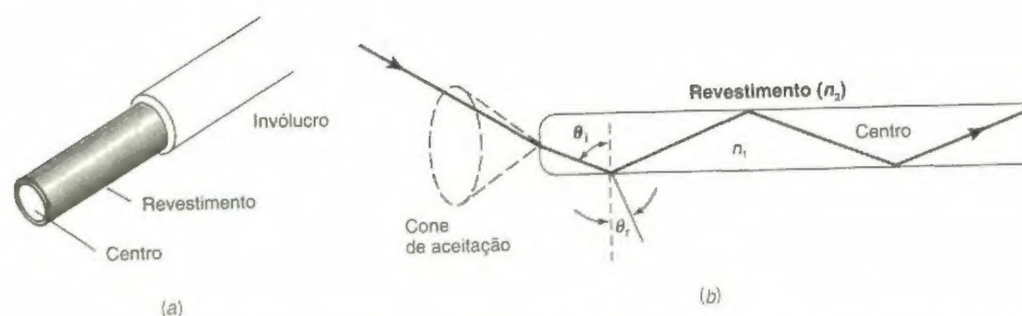


Fig. 21-20 (*a*) Construção da fibra óptica e (*b*) princípio de operação. Qualquer raio de luz que entra dentro do cone de aceitação será totalmente refletido na parede da fibra.

21-7 Optodos

Fibras ópticas flexíveis são usadas para transportar luz de um lugar a outro. As fibras ópticas estão substituindo os cabos elétricos na comunicação por telefone. Elas são imunes ao ruído elétrico, transmitem dados numa velocidade maior e manejam mais sinais do que os cabos são capazes. As fibras ópticas podem trazer um sinal óptico de dentro de um reator químico para um espectrofotômetro para o monitoramento do processo.

Podemos criar sensores ópticos para constituintes específicos colocando uma camada quimicamente sensível na ponta da fibra. Um sensor baseado numa fibra óptica é chamado **optodo** (ou *optrodo*), originado das palavras "óptico" e "eletrodo". Por exemplo, o início do Cap. 10 mostrou um optodo com um pigmento fluorescente na ponta para medir o pH dentro de células vivas. Outros optodos respondem a constituintes tais como os sulfitos em alimentos ou Ca^{2+} em células.[5]

O desenvolvimento de sensores analíticos baseados nos optodos e na reflexão total atenuada (descrita mais adiante neste capítulo) está ainda no início. É provável que alguns desses dispositivos saiam da pesquisa para uma utilização mais geral nos próximos anos.

Como Funciona uma Fibra Óptica

Uma fibra óptica tem um fio central transparente com alto índice de refração e um revestimento transparente com um baixo índice de refração, como mostra a Fig. 21-20a. O revestimento está contido em uma cobertura plástica protetora. O fio central e a cobertura podem ser feitos de vidro ou polímeros.

Considere o raio de luz atingindo a parede do fio central na Fig. 21-20b no ângulo de incidência θ_i. Parte do raio é refletida para dentro do fio central e parte deve ser transmitida dentro do revestimento no ângulo de refração, θ_r (ver Prancha 19, encarte em cores). Se o índice de refração do fio central é n_1 e o índice do revestimento é n_2, a lei de Snell (Eq. 21-6) nos diz que

$$n_1 \operatorname{sen}\theta_i = n_2 \operatorname{sen}\theta_r \quad \Rightarrow \quad \operatorname{sen}\theta_r = \frac{n_1}{n_2}\operatorname{sen}\theta_i \qquad (21\text{-}19)$$

Se o produto $(n_1/n_2)\operatorname{sen}\theta_i$ é maior que 1, nenhuma luz é transmitida no revestimento porque sen θ_r não pode ser maior do que 1. Neste caso, dizemos que θ_i ultrapassa o *ângulo crítico* da reflexão interna total. *Se $n_1/n_2 > 1$, existe uma faixa de ângulos θ_i na qual essencialmente toda a luz será refletida nas paredes do fio central e uma quantidade de desprezível entra no revestimento.* Todos os raios que entram na ponta da fibra dentro de um certo cone de aceitação saem na outra ponta da fibra com pouca perda.

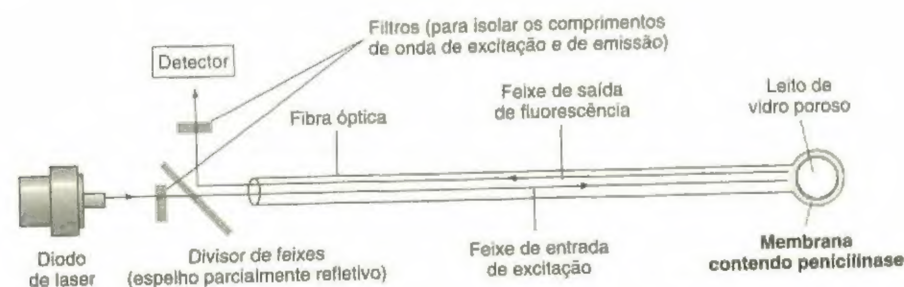


Fig. 21-21 Sensor de fibra óptica usado para medir a concentração de penicilina no fluxo sangüíneo.

Optodos em Química Analítica

A Fig. 21-21 mostra um optodo que pode medir o teor de penicilina dentro da veia humana.[6] A fibra transporta luz para um vidro poroso isolante recoberto com *penicilinase*. Esta enzima converte a penicilina do sangue em ácido penicilinóico, que é fluorescente. A fluorescência que retorna ao detector é proporcional à concentração de penicilina no sangue.

A ponta do optodo de oxigênio na Prancha 20 (ver encarte em cores) está coberta com um composto de Ru(II) numa camada de plástico. A luminescência do Ru(II) é *extinguida* (diminuída) pelo O_2, como foi discutido na Seção 20-6. O optodo é inserido dentro de uma amostra tão pequena quanto 100 fL na base de um microscópio, como está mostrado no início do Capítulo 10. A quantidade da extinção nos indica a concentração de O_2 na amostra. O limite de detecção é de 10 amol de O_2. Incorporando a enzima glicose oxidase (Eq. 17-20) na ponta do optodo, o dispositivo torna-se um sensor de glicose com um limite de detecção de 1 fmol de glicose.[7] Um optodo usado para a medida da demanda bioquímica de oxigênio (DBO, Boxe 16-1) utiliza células de levedura imobilizadas numa membrana para consumir o O_2 e tornar o Ru(II) luminescente para medir o O_2.[8]

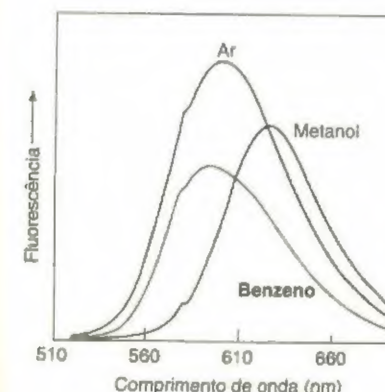
Questão Que fração de um mililitro é 100 fL? Quantas moléculas existem em 10 amol?

Refletância Total Atenuada

A Fig. 21-20b mostrou a reflexão total atenuada de um raio de luz saltando de um lado para o outro à medida que caminha ao longo da fibra óptica. O mesmo comportamento é observado numa camada plana de material cujo índice de refração (n_1) é maior que o índice de refração da vizinhança (n_2). Uma camada planar na qual a luz é totalmente refletida é chamada de **guia de ondas**. Agora discutiremos como um sensor químico pode ser fabricado colocando uma camada quimicamente sensível numa guia de ondas.

Boxe 21-2 No Caminho para um "Nariz Eletrônico"

Nos "velhos tempos", os químicos se gabavam de sua capacidade de identificar compostos por seus odores. Cheirar substâncias químicas desconhecidas é *definitivamente* uma má idéia porque alguns desses produtos podem ser prejudiciais, porém cheirar alimentos, flores ou perfumes é importante para muitas pessoas. Os químicos estão desenvolvendo "aspiradores" artificiais para fins como a identificação de compostos presentes no ar e o controle de qualidade em alimentos e em fragrâncias industriais.



Espectro de emissão do vermelho-do-nilo dissolvido na mistura polimérica de siloxano/metacrilato na ponta de uma fibra óptica exposta ao ar saturado com benzeno ou metanol. [De T. A. Dickinson, J. White, J. S. Kauer, and D. R. Walt, *Nature*, **1996**, *382*, 697.]

Um tipo utiliza um pacote de 19 fibras ópticas cujas pontas são cobertas com o composto fluorescente vermelho-do-nilo dissolvido em um polímero diferente na ponta de cada fibra. Quando exposto ao constituinte volátil, alguma quantidade do constituinte se dissolve no polímero e modifica a composição do vermelho-do-nilo. O espectro de emissão mostra como a fluorescência de apenas uma fibra muda quando é exposta ao benzeno ou ao metanol. A fluorescência do vermelho-do-nilo em cada polímero muda de uma forma ligeiramente diferente quando exposta ao mesmo constituinte.

A emissão de fibras é direcionada para uma câmera digital que mede a intensidade média de cada fibra. A imagem inicial deve aparecer como na figura à esquerda a seguir. Após 2 s de exposição ao vapor, aparece a imagem central. Logo, é retirada a fonte de vapor e o constituinte começa a se difundir para fora do polímero, criando uma terceira imagem.



Esquema das intensidades das fibras vistas por uma câmera de vídeo durante e após a exposição ao vapor.

O padrão de intensidades é diferente no espaço e no tempo para exposição a diferentes vapores e a diferentes misturas de vapores. Os algoritmos de reconhecimento do padrão são usados para "treinar" um computador a reconhecer cada constituinte e, esperemos, constituintes diferentes presentes numa mistura.

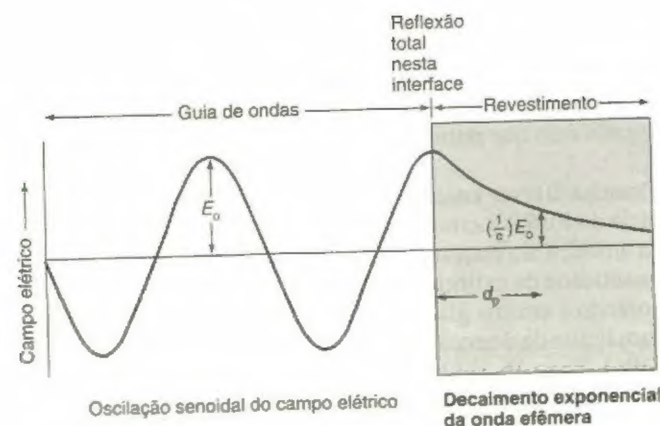


Fig. 21-22 Comportamento de uma onda eletromagnética quando ela incide numa superfície da qual é totalmente refletida. O campo penetra na barreira refletiva ao longo do eixo horizontal (x), desaparecendo exponencialmente de acordo com a equação $E = E_0e^{-x/d_p}$, onde d_p é chamada profundidade de penetração.

Quando a onda luminosa na Fig. 21-20b colide na parede com um ângulo de incidência θ_i, o raio é totalmente refletido se θ_i superar o ângulo crítico dado por sen $\theta_{\text{crítico}} = n_2/n_1$. Embora a luz seja totalmente refletida, o campo elétrico da luz penetra profundamente no revestimento. A Fig. 21-22 mostra que, quando o campo elétrico oscilante encontra a interface refletiva, o campo vai desaparecendo de uma forma exponencial dentro do revestimento. A parte da luz que penetra na parede de uma fibra óptica ou guia de onda é chamada **onda efêmera**.*

O campo elétrico (E) da onda efêmera na Fig. 21-22 é dado por

$$E = E_0e^{-x/d_p} \qquad \left(d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\sqrt{\text{sen}^2\theta_i - (n_2/n_1)^2}}\right) \tag{21-20}$$

onde E_0 é a magnitude do campo na interface refletiva, x é a distância no revestimento e λ é o comprimento de onda da luz no vácuo. A distância d_p, chamada de *profundidade de penetração*, é a faixa na qual o campo efêmero se dissipa a (1/e) de seu valor na interface. Considere uma guia de onda com $n_1 = 1{,}70$ e $n_2 = 1{,}45$, dando um ângulo

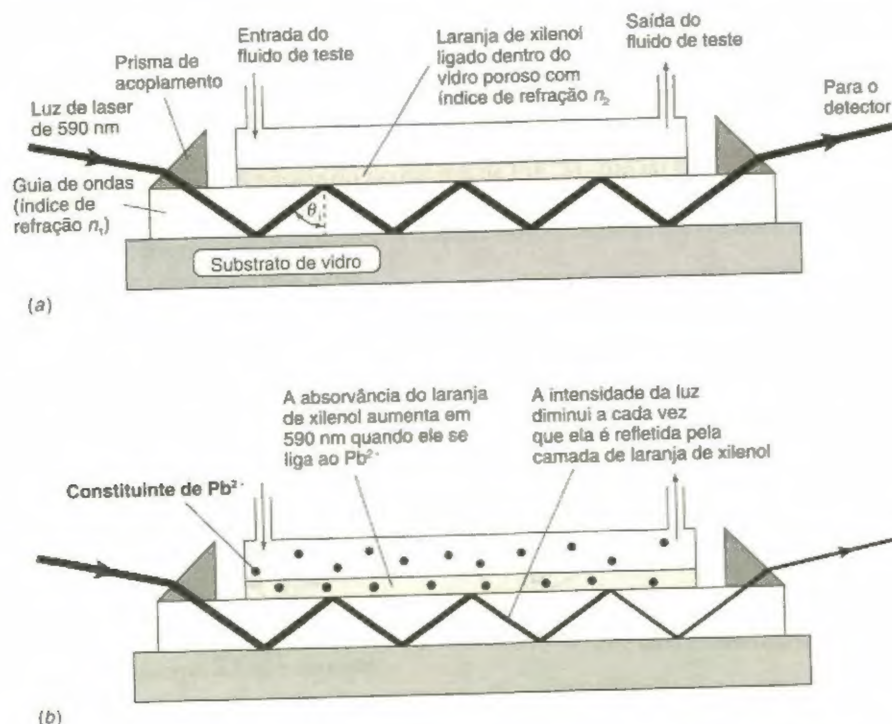


Fig. 21-23 (*a*) Desenho de um dispositivo de reflexão total atenuada para a medição de Pb^{2+}. (*b*) Quando o Pb^{2+} do fluido teste se liga ao laranja de xilenol, a absorvância em 590 nm da camada de vidro porosa aumenta. O caminho da luz pela guia de ondas é atenuado (diminuído) pela absorção da onda efêmera na camada de vidro poroso. [L. Yang and S. S. Saavedra, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1307.]

*Efêmero significa "evanescente" ou "passageiro". A luz "escapa" da guia de ondas, mas ela desaparece numa curta distância.

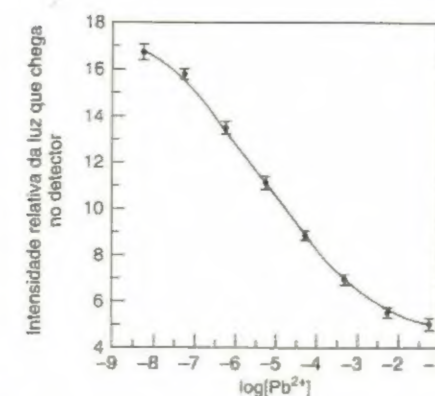


Fig. 21-24 Curva de calibração para o sensor de refletância total atenuada da Fig. 21-23. [L. Yang and S. S. Saavedra, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1307.]

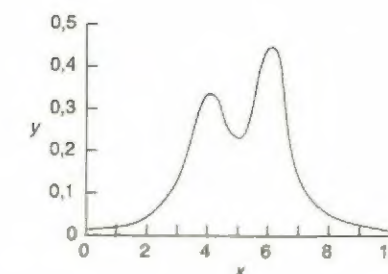


Fig. 21-25 Uma curva para ser decomposta numa soma dos termos seno e co-seno pela análise de Fourier.

crítico de 58,5°. Se a luz com um comprimento de onda de 590 nm tem um ângulo de incidência de 70°, então a profundidade de penetração é de 140 nm. Esta profundidade é grande o suficiente para a luz interagir com várias camadas de moléculas grandes, tais como as proteínas, cujas dimensões são da ordem de 10 nm.

A Fig. 21-23 mostra um sensor químico baseado na **refletância total atenuada** da luz que passa por uma guia de ondas recoberta.[9,10] "Atenuada" significa "diminuída". O sinal nesta experiência é diminuído pela presença do constituinte. Uma luz de laser com um comprimento de onda de 590 nm passa pela guia de ondas planar da esquerda para a direita com reflexão interna total em ambas as superfícies. Na face superior há uma fina camada de vidro poroso de baixo índice de refração impregnado com o indicador íon-metálico, laranja de xilenol (Tabela 13-3). Se o fluido teste contém Pb^{2+}, o íon metálico se liga ao indicador, aumentando fortemente a absorvância em 590 nm. Agora a cada momento os raios de luz saltam da superfície superior da guia de ondas, uma parte da onda efêmera é *absorvida* pelo complexo Pb^{2+}-laranja de xilenol e não retorna mais à guia de ondas. Esse dispositivo é sensível ao Pb^{2+} na faixa de 50 nM a 50 mM (Fig. 21-24).

21-8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier[11]

Vimos que um sistema de fotodiodo ou um dispositivo de carga acoplada podem medir um espectro inteiro de uma só vez. O espectro é decomposto em seus comprimentos de onda que a compõem, e cada pequena faixa de comprimentos de onda é dirigida a um elemento do detector. Para a região do infravermelho, o método mais importante para a observação do espectro inteiro de uma só vez é a *espectroscopia de transformada de Fourier*.

Análise de Fourier

A **análise de Fourier** é um procedimento no qual uma curva é decomposta na soma dos termos seno e co-seno, chamada *série de Fourier*. Para analisar a curva na Fig. 21-25, que compreende o intervalo $x_1 = 0$ a $x_2 = 10$, a série de Fourier possui a forma

Séries de Fourier:
$$y = a_0\,\text{sen}(0\omega x) + b_0\cos(0\omega x) + a_1\,\text{sen}(1\omega x) + b_1\cos(1\omega x) + a_2\,\text{sen}(2\omega x) + b_2\cos(2\omega x) + \ldots$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}[a_n\,\text{sen}(n\omega x) + b_n\cos(n\omega x)] \tag{21-21}$$

onde
$$\omega = \frac{2\pi}{x_2 - x_1} = \frac{2\pi}{10 - 0} = \frac{\pi}{5} \tag{21-22}$$

A Eq. 21-21 diz que o valor de y para qualquer valor de x pode ser expresso por uma soma infinita de ondas de seno e co-senos. Os termos sucessivos correspondem às ondas seno e co-seno com o aumento da freqüência.

A Fig. 21-26 mostra como as seqüências de três, cinco ou nove ondas seno e co-seno dão cada vez mais melhores aproximações para a curva na Fig. 21-25. Os coeficientes a_n e b_n necessários para construir as curvas na Fig. 21-26 são dados na Tabela 21-4. Quanto maior o coeficiente, maior a contribuição do termo para a soma. A tabela nos diz que as funções sen($2\omega x$) e sen($3\omega x$) contribuem muito mais do que sen($5\omega x$).

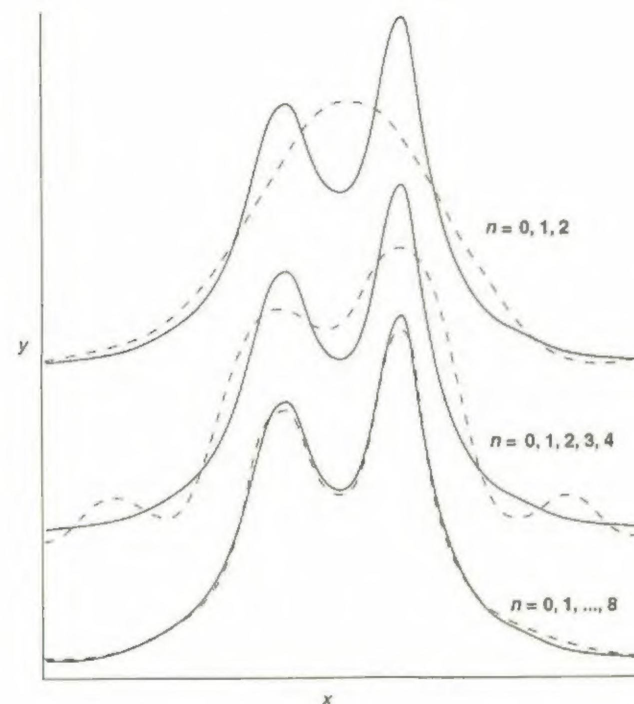


Fig. 21-26 Séries de Fourier para a reconstrução da curva da Fig. 21-25. A linha em negrito é a curva original e as linhas pontilhadas são feitas a partir de uma série de $n = 0$ a $n = 2, 4$, ou 8 na Eq. 21-21. Os coeficientes a_n e b_n são dados na Tabela 21-4.

Tabela 21-4 Coeficientes de Fourier para a Fig. 21-26

n	a_n	b_n
0	0	0,136912
1	−0,006906	−0,160994
2	0,015185	0,037705
3	−0,014397	0,024718
4	0,007860	−0,043718
5	0,000089	0,034864
6	−0,004813	−0,018858
7	0,006059	0,004580
8	−0,004399	0,003019

Interferometria*

Albert Michelson desenvolveu o interferômetro por volta de 1880 e realizou o experimento Michelson-Morley em 1887, no qual encontrou que a velocidade da luz é independente da movimentação da fonte e do observador. Essa experiência crucial levou Einstein à teoria da relatividade. Michelson também usou o interferômetro para criar o predecessor dos atuais padrões de comprimento baseados no comprimento de onda da luz. Ele recebeu o Prêmio Nobel em 1907 "pela precisão dos instrumentos ópticos e pelas investigações espectroscópicas e metrológicas levadas a efeito com o seu auxílio".

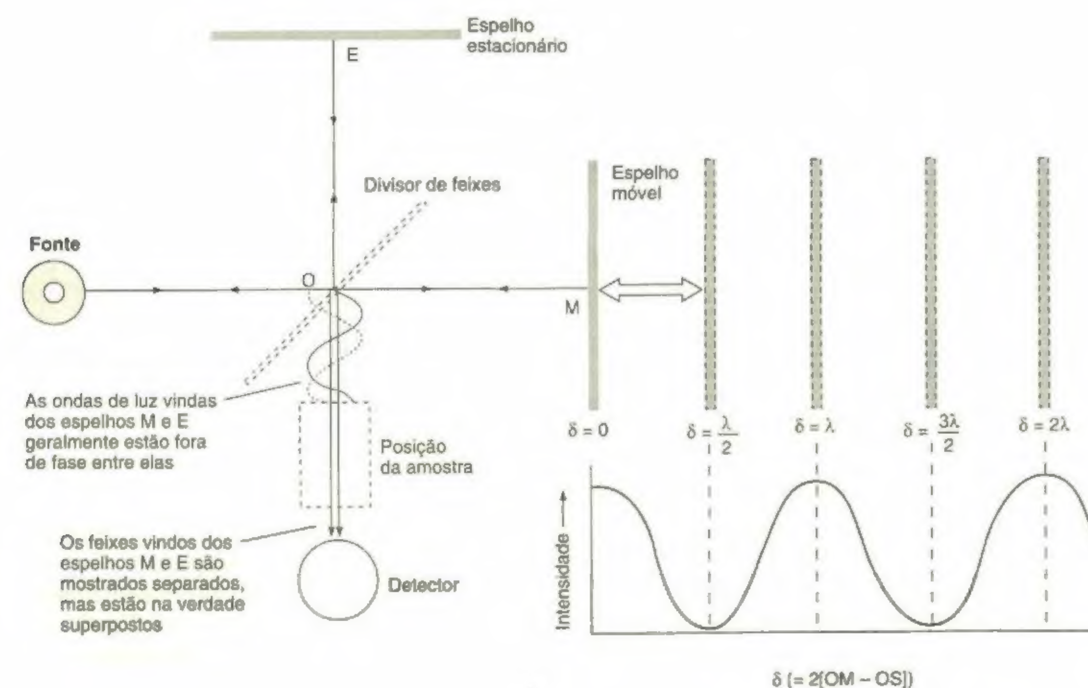


Fig. 21-27 Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson. A resposta do detector em função do atraso (= 2[OM − OE]) está mostrada para o caso de radiação incidente monocromática de comprimento de onda λ.

O coração de um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier é o **interferômetro** presente na Fig. 21-27. A radiação proveniente da fonte à esquerda chega ao *divisor de feixes*, que transmite uma parte da luz e reflete outra parte da luz. Por causa desta discussão, vamos considerar um feixe estreito de radiação monocromática. (De fato, o espectrofotômetro com transformada de Fourier usa uma fonte contínua de radiação infravermelha, e não uma fonte monocromática.) Para simplificar, suponha que o divisor de feixes reflete metade da luz e transmite a outra metade. Quando a luz alcança o divisor de feixes no ponto O, uma parte é refletida para um espelho estacionário numa distância OE e uma parte é transmitida para um espelho móvel numa distância OM. Os raios refletidos pelos espelhos voltam ao divisor de feixes, onde metade de cada raio é transmitida e metade é refletida. Um raio recombinado caminha em direção ao detector, e outro volta para a fonte.

Em geral, os caminhos OM e OE não são iguais, logo as duas ondas que chegam ao detector não estão em fase. Se as duas ondas estiverem em fase, elas interferem construtivamente para dar uma onda com o dobro da amplitude, como está mostrado na Fig. 21-9. Se as ondas estiverem com a metade do comprimento de onda (180°) fora da fase, elas interferem destrutivamente e se cancelam. Para qualquer diferença na fase intermediária, há um cancelamento parcial.

A diferença na distância seguida pelas duas ondas no interferômetro na Fig. 21-27 é de 2(OM − OE). Essa diferença é chamada *atraso*, δ. A interferência construtiva ocorre todas as vezes em que δ é uma integral múltipla do comprimento de onda (λ) da luz. Aparece um mínimo quando δ é uma meia integral múltipla de λ. Se o espelho M se mover do divisor de feixes a uma velocidade constante, a luz que chega ao detector passa por uma seqüência de máximo e mínimo assim que a interferência se alterna entre as fases construtiva e destrutiva.

Um gráfico da intensidade de luz de saída *versus* o atraso, δ, é chamado de **interferograma**. Se a luz da fonte for monocromática, o interferograma é uma simples onda co-seno

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu})\cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) = B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \qquad (21\text{-}23)$$

onde $I(\delta)$ é a intensidade de luz que chega ao detector e $\tilde{\nu}$ é o número de onda (= $1/\lambda$) da luz. Obviamente, I é uma função do atraso, δ, $B(\tilde{\nu})$ é uma constante que justifica a intensidade da fonte de luz, a eficiência do divisor de feixes (que nunca dá exatamente 50% de reflexão e 50% de transmissão) e a resposta do detector. Todos esses fatores dependem de $\tilde{\nu}$. No caso da luz monocromática, há apenas um valor de $\tilde{\nu}$.

A Fig. 21-28a mostra o interferograma produzido pela radiação monocromática do número de onda $\tilde{\nu}_0 = 2\ cm^{-1}$. O comprimento de onda (distância repetida) do interferograma pode ser visto na figura como sendo $\lambda = 0{,}5$ cm, que é igual a $1/\tilde{\nu}_0 = 1/(2\ cm^{-1})$. A Fig. 21-28b mostra o interferograma que resulta de uma fonte com duas ondas monocromáticas ($\tilde{\nu}_0 = 2$ e $\tilde{\nu}_0 = 8\ cm^{-1}$) com intensidades relativas 1:1. O interferograma contém uma pequena onda oscilante ($\lambda = 1/8$ cm) superposta numa longa onda oscilante ($\lambda = \frac{1}{2}$ cm). O interferograma é a soma dos dois termos neste caso

$$I(\delta) = B_1\cos(2\pi\tilde{\nu}_1\delta) + B_2\cos(2\pi\tilde{\nu}_2\delta) \qquad (21\text{-}24)$$

onde $B_1 = 1, \tilde{\nu}_1 = 2\ cm^{-1}, B_2 = 1$, e $\tilde{\nu}_2 = 8\ cm^{-1}$.

A análise de Fourier é a forma de decompor uma curva nos comprimentos de onda que a compõem. A análise de Fourier do interferograma na Fig. 21-28a dá o resultado (trivial) de que o interferograma é constituído de uma função simples de comprimento de onda, com $\lambda = \frac{1}{2}$ cm. A análise de Fourier do interferograma na Fig. 21-28b dá o resultado pouco mais interessante do interferograma composto por dois comprimentos de onda ($\lambda = \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{8}$ cm) com contribuições relativas de 1:1. Dizemos que o espectro é a *transformada de Fourier* do interferograma.

O interferograma na Fig. 21-28c é um caso menos trivial no qual o espectro consiste em um pacote de comprimentos de onda centrados em torno de $\tilde{\nu}_0 = 4\ cm^{-1}$. O interferograma é a soma das contribuições de todos os comprimentos de onda. A transformada de Fourier do interferograma da Fig. 21-28c é na verdade o terceiro espectro na Fig. 21-28c. Ou seja, a decomposição do interferograma nos comprimentos de onda que a compõem dá um pacote de comprimentos de onda centrados em torno de $\tilde{\nu}_0 = 4\ cm^{-1}$. *A análise de Fourier do interferograma devolve as intensidades dos comprimentos de onda que o compõem.*

O interferograma da Fig. 21-28d é obtido a partir dos dois pacotes de comprimentos de onda no espectro à esquerda. A transformada de Fourier deste interferograma retorna ao espectro à sua esquerda.

Espectroscopia de Transformada de Fourier

Em um espectrômetro de transformada de Fourier, a amostra é geralmente colocada entre a saída do interferômetro e o detector, como mostra a Fig. 21-27. Como a amostra absorve certos comprimentos de onda de luz, *o interferograma contém o espectro da fonte menos o espetro da amostra.** Um interferograma de uma amostra de referência contendo a célula e o solvente é primeiro registrado e transformado num espectro. A seguir, o interferograma de uma amostra do mesmo tipo de solvente e célula é registrado e transformado em espectro. O quociente do segundo espectro divi-

*O interferograma perde a intensidade nos comprimentos de onda absorvidos pela amostra.

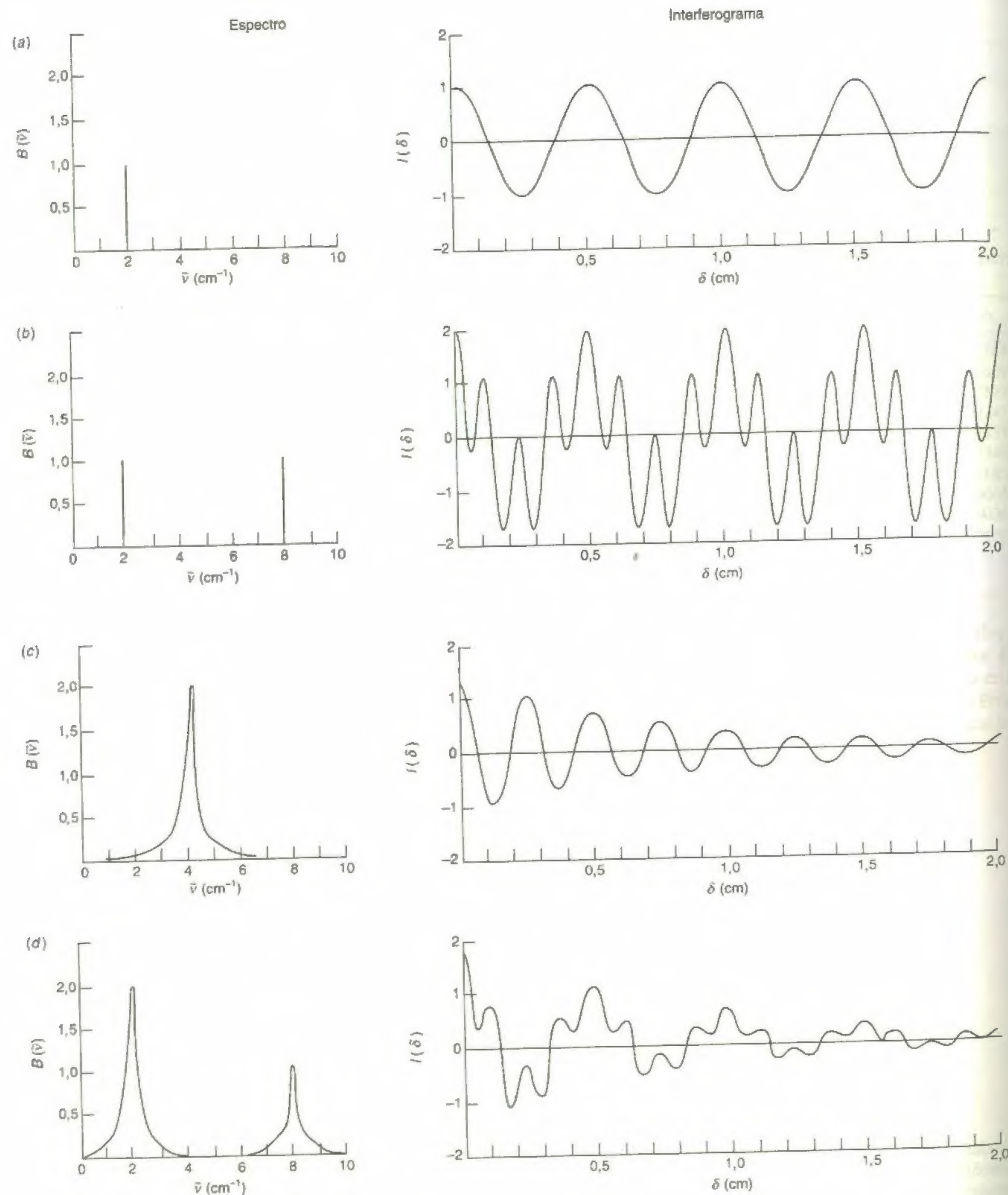


Fig. 21-28 Interferogramas produzidos por espectros diferentes.

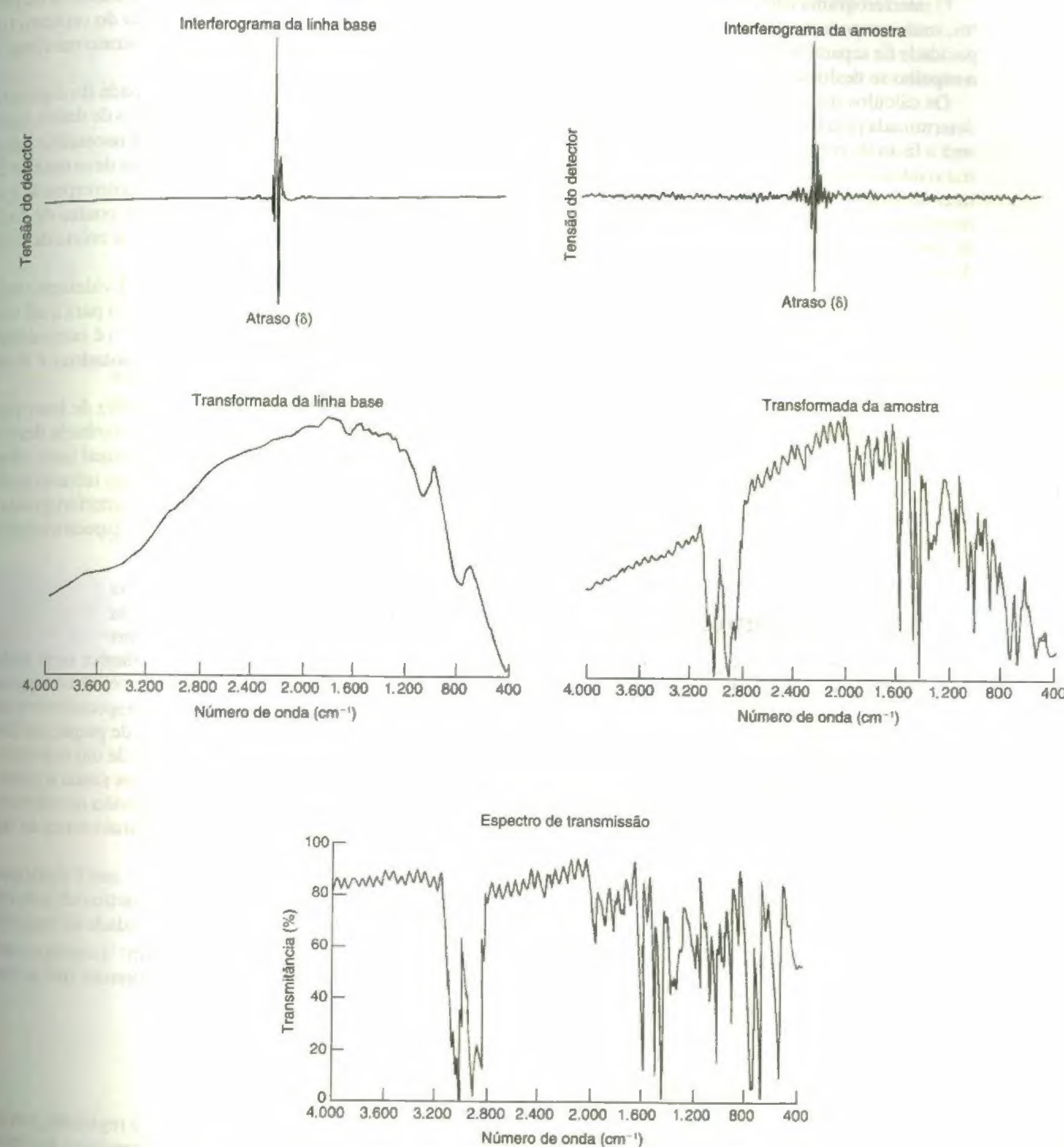


Fig. 21-29 Espectro infravermelho com transformada de Fourier de um filme de poliestireno. A transformada de Fourier do interferograma da linha base resulta em um espectro determinado pela intensidade da fonte, eficiência do divisor de feixes, resposta do detector e absorção pelos traços de H_2O e de CO_2 na atmosfera. O compartimento da amostra é purgado com N_2 seco para reduzir os níveis de H_2O e CO_2. A transformada do interferograma da amostra é uma medida de todos os fatores instrumentais, mais a absorção pela amostra. O espectro de transmissão é obtido dividindo a transformada da amostra pela transformada da linha base. Cada interferograma é uma média de 32 aquisições e contém 4.096 pontos de dados, dando uma resolução de 4 cm^{-1}. A velocidade do espelho foi de 0,693 cm/s. [Cortesia de M. P. Nadler, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]